Lehrbuch
der
Technischen Physik
von
Prof. Dr. Hans Lorenz
Ingenieur

Zweiter Band

Technische Wärmelehre

von

Hans Lorenz



München und Berlin.
Druck und Verlag von R. Oldenbourg





LEHRBUCH

DER

TECHNISCHEN PHYSIK

VON

PROF. Dr. HANS LORENZ

INGENIEUR.

ZWEITER BAND:

TECHNISCHE WÄRMELEHRE.



MÜNCHEN UND BERLIN.
DRUCK UND VERLAG VON R. OLDENBOURG.
1904.

TECHNISCHE

WÄRMELEHRE.

VON

HANS LORENZ.

MIT 136 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN



MÜNCHEN UND BERLIN.
DRUCK UND VERLAG VON R. OLDENBOURG.
1904.



Vorwort.

Die technische Wärmelehre, welche ich hiermit der Öffentlichkeit übergebe, war ursprünglich als dritter Band des Lehrbuches der technischen Physik geplant, dessen erster, die Mechanik starrer Systeme, vor zwei Jahren erschien. Ich habe mich indessen entschlossen, ihn als zweiten Band der Hydromechanik und Festigkeitslehre vorauszuschicken, um in diesen Lehrgebieten thermische Vorgänge, welche in neuerer Zeit immer mehr Aufmerksamkeit erweckten und auch technische Bedeutung gewonnen haben, mit gröfserer Freiheit untersuchen zu können.

In der überaus freundlichen Aufnahme, welche der erste Band dieses Werkes bei den Fachgenossen fand, lag gewifs ein Ansporn zu freudigem Schaffen, der diesem zweiten Bande, der Wärmelehre, wohl auch förderlich gewesen ist. Dem gegenüber erwies sich nicht allein der zum guten Teile auf empirischen Grundlagen aufzubauende Stoff als wesentlich spröder gegenüber der rein theoretisch zu entwickelnden Mechanik; es trat auch während der Abfassung und sogar noch während des Druckes immer neues Material infolge einer sehr lebhaft gewordenen Versuchstätigkeit und eines wachsenden Interesses an theoretischen Fragen hinzu. Es war daher dem Verfasser unmöglich, den Band eher abzuschliefsen, trotzdem er den Gegenstand desselben schon zweimal in Vorlesungen an der Universität Göttingen, das letzte Mal im Sommersemester 1903, ganz nach dem Plane des Buches selbst behandelt hatte.

Das Ziel der Darstellung des Gesamtgebietes der Wärmelehre bildet, wie schon in meiner Mechanik, die unmittelbare Verwendbarkeit der gewonnenen Ergebnisse für weitere wissenschaftliche und technische Arbeiten, wefshalb in den einzelnen Kapiteln

stets bis an die Grenze der heutigen Forschung vorgedrungen wurde. Als Ausgangspunkt dienten immer die oft sehr einfachen Erfahrungsresultate, welche naturgemäſs in der Physik überhaupt eine wesentlich gröſsere Rolle spielen als in der Mechanik. Theoretische Entwicklungen wurden vorwiegend zur Gewinnung von Sätzen und Zahlenwerten benutzt, welche versuchsmäſsig entweder gar nicht oder doch nur auf Umwegen erhalten werden können. In ihren weiteren Folgerungen wurden derartige Rechnungsergebnisse wieder durch Versuchswerte an physikalischen Apparaten oder Maschinen geprüft, wozu dem Verfasser u. a. ein reiches Material aus seiner technischen und Laboratoriumspraxis zu Gebote stand. Mehrfach fielen solche Vergleiche negativ aus und bedingten alsdann rückwärts Modifikationen der Theorie. Gerade nach der Richtung der praktischen Prüfung ist früher vieles versäumt und dadurch eine weitgehende Abneigung gegen theoretische Schluſsfolgerungen hervorgerufen worden, welche auch heute, wo solche kaum noch ohne genügende experimentelle Grundlage unternommen werden, in den Kreisen der Ingenieure nicht ganz überwunden ist. Es würde den Verfasser besonders freuen, wenn das vorliegende Buch zum Ausgleich dieser Gegensätze etwas beitragen sollte. Wesentlich mit Rücksicht auf technische Anwendungen wurden vollständig durchgerechnete Zahlenbeispiele insbesondere da eingeschaltet, wo es sich um die Erläuterung gesicherter theoretischer Ergebnisse handelt.

Um das ganze Gebiet der Wärmelehre in einem handlichen Bande nach diesen Grundsätzen darzustellen, war naturgemäſs eine scharfe Sichtung des gesamten Stoffes und eine solche Einteilung desselben geboten, welche Wiederholungen tunlichst ausschlieſst und dem Leser das Aufsteigen von den einfachsten Erfahrungstatsachen bis zur Analyse so verwickelter Erscheinungen, wie sie in der Technik auftreten, gestattet, ohne andere mathematische Kenntnisse, wie für das Studium der Mechanik vorauszusetzen. Im ersten Kapitel wurde daher der Temperaturbegriff zum Ausgangspunkt genommen und erst auf rein empirischer Grundlage erschöpfend behandelt, um sodann an Hand kinetischer Vorstellungen eine mechanische Deutung zu erfahren. Daran schlieſst sich die Einführung des Begriffes der Wärme und ihrer Äquivalenz mit mechanischer Arbeit unter sofor-

tiger Anwendung auf statische Zustandsänderungen vollkommener Gase, auf denen einerseits die ihrer jetzigen geringen Bedeutung entsprechend sehr kurz gehaltene Theorie der Luftmaschinen und anderseits das Gleichgewicht der Atmosphäre beruht. Mit dem Energieprinzip allein lassen sich auch noch die Bewegungserscheinungen vollkommener Gase erledigen, wie es in Kapitel II geschehen ist. Unter diesen wurde die Fortpflanzung des Schalles in den Vordergrund gestellt, da die Schallgeschwindigkeit für die später untersuchten raschen Strömungen eine ausschlaggebende Rolle spielt. Hierbei wurden u. a. ganz neue Untersuchungen herangezogen, z. B. die Theorie der stationären Strömung des Verfassers, welche auf Grund der Versuche Stodolas entwickelt durch die Herren Prandtl und Proell eine bemerkenswerte Erweiterung erfahren hat. Beide Herren hatten die Freundlichkeit, mir ihre Ergebnisse noch vor der Drucklegung mitzuteilen und mir dadurch deren Aufnahme in das Buch zu ermöglichen. Auch ältere Resultate des Verfassers über langsame Gasströmungen konnten in diesem Kapitel mit Nutzen verwendet werden.

Nachdem so in diesen beiden Abschnitten dem Leser hinreichend Gelegenheit geboten war, sich mit den Elementarbegriffen der Wärmelehre und ihren gegenseitigen Beziehungen vertraut zu machen, konnte an der Spitze des dritten Kapitels der Entropiebegriff — wiederum auf empirischer Grundlage — eingeführt werden. Mit demselben läfst sich die Theorie der gesättigten Dämpfe, für welche die Arbeiten des Altmeisters Zeuner immer vorbildlich bleiben werden, sehr einfach und erschöpfend behandeln, wobei die Eigenschaften des technisch wichtigen Wasserdampfes in den Vordergrund treten und die Theorie der sog. Nafsdampfmaschinen die praktische Anwendung bildet. Zu allgemeinen Schlufsfolgerungen aus dem Entropieprinzip bietet dann das vierte Kapitel reichen Anlafs; in diesem wird zunächst die Thomson-Joulesche Abkühlung unvollkommener Gase untersucht und auf ihr die Theorie der Lindeschen Luftverflüssigung aufgebaut. Die Beziehungen zwischen den einzelnen thermischen Gröfsen werden sodann auf die Zustandsgleichungen von Van der Waals und Clausius nach einer kritischen Würdigung der kinetischen

Ableitungen derselben angewandt, wobei die Kohlensäure als technisch wichtiges Beispiel dient. Die Behandlung dieses Körpers sowie des neben der schwefligen Säure mit herangezogenen Ammoniaks wurde von Herrn Dieterici durch freundliche Mitteilung neuer wertvoller Versuchsresultate wesentlich erleichtert. Die darauf folgende Theorie der Kaltdampfmaschinen entstammt zum gröfsten Teile eigenen Untersuchungen des Verfassers, dem auch noch während des Druckes die in § 30 wiedergegebene experimentelle Bestimmung der Veränderlichkeit der spezifischen Wärme des überhitzten Wasserdampfes gelang.

Weitaus weniger ausgebildet erscheint gegenüber den früher besprochenen Abschnitten die Thermochemie, deren Gesetze für das Verständnis der Vorgänge in den Verbrennungsmotoren eine immer wachsende Bedeutung gewinnen. Die in den Schriften der Physiko-Chemiker meist übliche Darstellung dieses augenblicklich noch in vollster Entwicklung befindlichen Grenzgebietes schien dem Verfasser für technische Leser zu wenig durchsichtig zu sein, wefshalb er nach dieser Richtung eigene Wege zu gehen beschlofs, welche den rein thermodynamischen Gedankenfolgen der vorhergehenden Kapitel sich möglichst anpassen. Auch hier wurden selbstverständlich die neuesten Errungenschaften berücksichtigt, so dafs unter Zuhilfenahme des Entropieprinzips die Theorie der Verbrennungsmotoren wenigstens in den Umrissen entworfen werden konnte.

Das sechste Kapitel handelt von der Bewegung der Wärme; die in demselben zuerst besprochene Lehre von der Wärmeleitung in festen Körpern erscheint allerdings in ihren Anwendungen auf technische Vorgänge noch recht unvollkommen ausgebildet, trotzdem ein reiches Versuchsmaterial vorliegt und ständig noch im Wachsen begriffen ist. Vielleicht bringt erst eine für die Zukunft zu erwartende Verbindung dieses Gebietes mit den jetzt zum grofsen Teile entschleierten Gesetzen von der Wärmestrahlung, deren Darstellung den Schlufs des Kapitels VI bildet, hierüber volle Klarheit. Jedenfalls rechtfertigen die grofsen Erfolge der Strahlungstheorie vor allem in bezug auf die exakte Messung hoher Temperaturen ihre Aufnahme in ein technisches Lehrbuch insoweit, als ihre Ergebnisse sichergestellt sind. Ähnlich verhält es sich mit der kinetischen

Hypothese, welche gelegentlich im Buche zur Ableitung von erfahrungsmäfsig kontrollierbaren Gesetzen, zuletzt für die Wärmeleitung in Gasen, benutzt wurde. Einige weitergehende Folgerungen dieser Hypothese wurden im historischen Schlufskapitel gegeben, dessen Berechtigung man hoffentlich ebenso anerkennen wird wie in meinem Lehrbuch der Mechanik.

Die Zeichnung der Figuren zu diesem Bande haben meine Assistenten, die Herren Ingenieure Dr. W. Hort und H. Hort, übernommen, beim Lesen der Korrekturen und der Anfertigung der Register hat mich sodann mein Bruder, Ingenieur Dr. R. Lorenz, wirksam unterstützt. Ihnen allen spreche ich darum auch an dieser Stelle ebenso gern meinen Dank aus wie der Verlagsbuchhandlung für ihr Entgegenkommen bei der äufseren Ausstattung des Werkes.

Göttingen, im April 1904.

H. Lorenz.





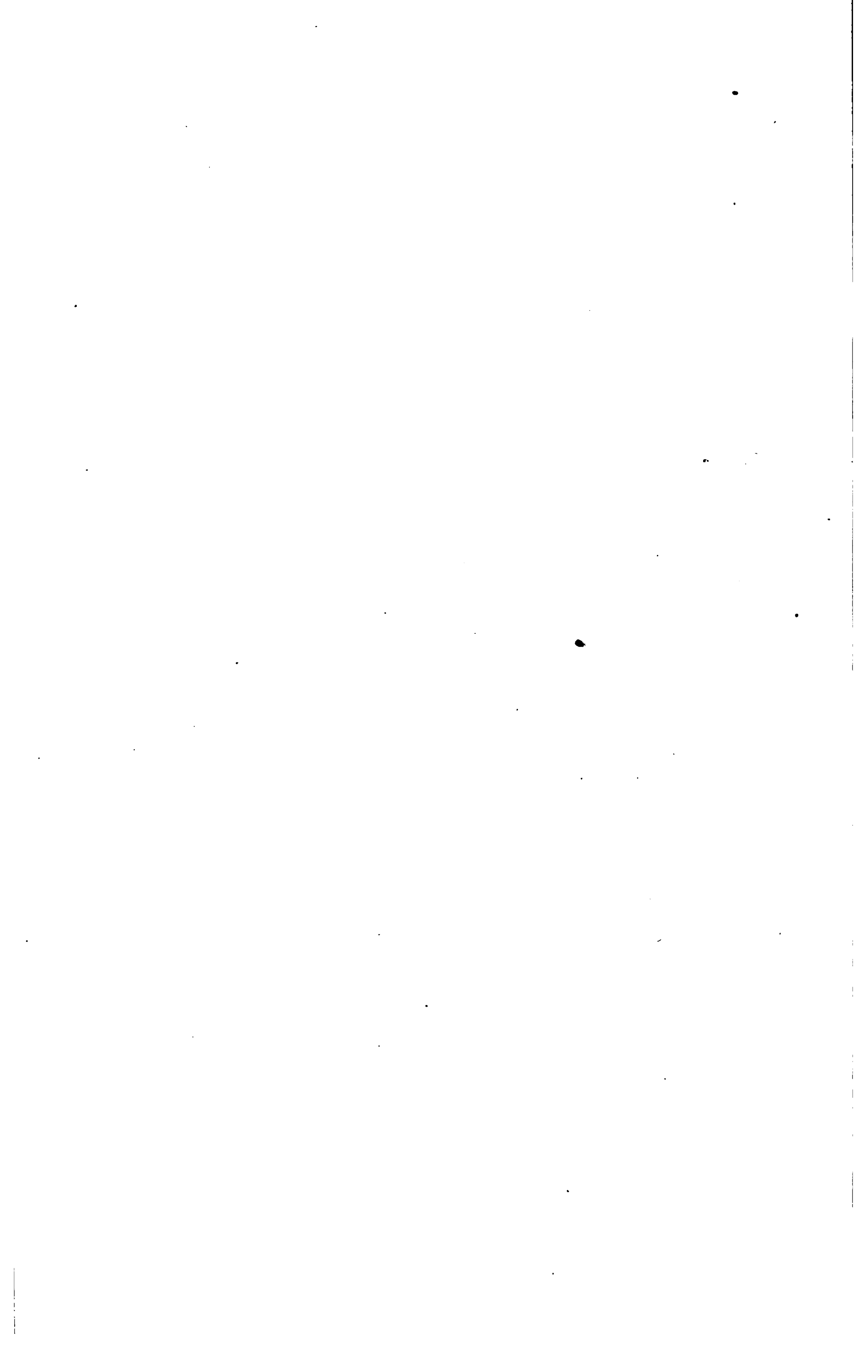
Inhaltsverzeichnis.

Seite

Kap. III. Das Entropieprinzip und das Verhalten gesättigter Dämpfe.

Seite

Kap. V. Chemische Zustandsänderungen (Thermochemie).



Berichtigungen und Zusätze.

S. 107. Zeile 9 von oben lies: Gutermuth.

S. 109. Zeile 10 von oben lies: $C_2 \sqrt{p_1 \gamma_1}$.

S. 241. Gleichung (15) lautet:

$$G_m = F\left(\frac{2}{\varkappa + 1}\right)^{\frac{\varkappa + 1}{2(\varkappa - 1)}} \sqrt{\varkappa g \frac{p_1}{v_1}}.$$

S. 282. Zeile 3 von unten lies: 1895 statt 1894.

S. 324. Zeile 12 von oben lies: Joly.

S. 359. Zusatz: Die Versuchswerte des Verfassers für die spez. Wärme c_p des gesättigten Wasserdampfes in der Nähe der Grenzkurve lassen sich durch die empirische Formel

$$c_p = 0{,}43 + 3\,600\,000 \frac{p}{T^3}$$

gut darstellen, worin der absolute Druck p in kg/qcm auszudrücken ist und T die absolute Temperatur bedeutet. Mit dieser an Stelle von Gl. (8) § 30 tretenden Formel ändern sich naturgemäfs auch die Ausdrücke (9), (10) usw., wie der Leser leicht ersehen kann.

S. 361. Die ersten Glieder der linken Seite von Gl. (10 b) lauten:

$$\frac{r_1}{\Theta_1} - \frac{r}{\Theta} + c \lg n \frac{\Theta_1}{\Theta} + c_1' \lg n \frac{T_1}{\Theta_1} + \text{ usw.},$$

und der Klammerausdruck in (10 c) hat die Form:

$$\left\{c \lg n \frac{\Theta_1}{\Theta_2} + c_1' \lg n \frac{T_1}{\Theta_1} + \alpha_1'(T_1 - \Theta_1) + \frac{\alpha_2'}{2}(T_1^2 - \Theta_1^2) + \ldots\right\}.$$

S. 433. In Fig. 113 ist der Endpunkt der gestrichelten Expansionslinie mit T_4' zu bezeichnen an Stelle von T_4.

Kapitel I.

Das Energieprinzip und das statische Verhalten vollkommener Gase.

§ 1. Die Temperatur.

Die Temperatur als fühlbare Körpereigenschaft. Änderung des Volumens mit der Temperatur. Vergleich von Temperaturen. Thermometer und Fixpunkte derselben. Zustandsgleichung der Körper; Ausdehnungs-, Kompressions- und Spannungskoeffizient. Thermometrische Substanzen; Quecksilber, Alkohol und Gase. Das Gasgesetz und die absolute Temperatur, die Gaskonstante.

Lassen wir auf einen festen, flüssigen oder gasförmigen Körper Kräfte von aufsen einwirken, so rufen diese im allgemeinen nicht nur eine Änderung der Gestalt des Körpers, sondern auch eine solche seines Volumens hervor. Die zu diesen Änderungen aufgewendete Arbeit bezeichnen wir in der Mechanik als Formänderungsarbeit. Aufserdem aber bemerken wir, dafs der Körper vor und nach einer Formänderung auf unseren Tastsinn in verschiedener Weise einwirkt, woraus wir schliefsen dürfen, dafs mit der rein mechanischen Betrachtung der Vorgang nicht erschöpft ist. Wir müssen dem Körper vielmehr noch eine dem Tastsinne fühlbare, veränderliche Eigenschaft zuschreiben und wollen diese als Temperatur bezeichnen.

Vergleichen wir nunmehr zwei aus demselben Material bestehende gleich schwere Körper, welche unter sonst gleichen Umständen dem Tastsinne als warm oder kalt erscheinen, also verschiedene Temperaturen besitzen, so beobachten wir, dafs ihre

Volumina nicht übereinstimmen. Ebenso bemerken wir bei alleiniger Änderung der Temperatur eines und desselben Körpers, z. B. durch Berührung mit einer Flamme, eine Volumänderung desselben, und zwar im allgemeinen eine Vergröfserung (Ausdehnung, Expansion), wenn wir nach dem Tastsinne den Körper als wärmer, eine Verminderung (Zusammenziehung, Kontraktion), wenn wir ihn kälter bezeichnen. Im ersteren Falle sprechen wir von einer höheren, im zweiten von einer niederen Körpertemperatur. Ohne über diese Eigenschaft Näheres aussagen zu können, dürfen wir doch unter sonst gleichen Verhältnissen jedem Körpervolumen eine Temperatur zuordnen, die wir zunächst mit τ bezeichnen wollen. Da wir nun weiter erfahrungsgemäfs wissen, dafs auch durch einen gleichmäfsig auf die gesamte Umgrenzungsfläche (Oberfläche) des Körpers wirkenden Druck p (gemessen in Kilogramm auf das Quadratmeter, also kg/qm) das Volumen desselben beeinflufst wird, so erscheint dieses als eine Funktion des Druckes und der Temperatur. Unter der weiteren Voraussetzung, dafs dieser Druck sich im ganzen Körper gleichmäfsig nach allen Richtungen hin fortpflanzt, während keine anderen äufseren Kräfte wirksam sind, können wir statt des ganzen Systems auch einen beliebig kleinen Teil desselben betrachten und statt des Gesamtvolumens dasjenige der Gewichtseinheit (gemessen in Kubikmeter pro 1 kg, d. h. cbm/kg) einführen, welches wir als spezifisches Volumen mit v bezeichnen. Dann haben wir für den Zusammenhang zwischen dem gleichmäfsig wirkenden Druck p, der Temperatur τ und dem Volumen v ganz allgemein die Formel

$$f(p, v, \tau) = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1),$$

welche man wohl auch die Zustandsgleichung des Körpers nennt.

Die Form einer Zustandsgleichung hängt nun, da wir für unveränderliche Temperaturen die Beziehung zwischen Druck und Volumen rein mechanisch leicht feststellen können, unter sonst gleichen Verhältnissen, d. h. bei konstantem Drucke, wesentlich von der Zuordnung der Temperatur zum Volumen ab. Diese aber ist vollkommen willkürlich, so dafs wir jede beliebige Funktion des Volumens bei konstantem Drucke als Temperatur definieren können. Wenn wir darum für irgend einen Körper

den Volumenzuwachs dv einer Temperaturzunahme $d\tau$ einfach proportional also

$$dv = \alpha\, d\tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

setzen, so dürfen wir nicht übersehen, dafs diese Beziehung nicht nur ganz willkürlich, sondern auch auf andere Körper nicht ohne weiteres übertragbar ist. Integrieren wir die Gl. (2), so folgt, unter v_0 das der Temperatur τ_0 entsprechende Volumen verstanden,

$$v - v_0 = \alpha(\tau - \tau_0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Um diese Formel weiter verwenden zu können, müssen wir nicht nur die darin steckende Integrationskonstante festsetzen, d. h. den Anfang unserer Temperaturskala willkürlich wählen, sondern auch über den Proportionalitätsfaktor α verfügen. Beides gelingt nun sofort durch Zuordnung zweier physikalisch möglichst genau bestimmter Volumina desselben Körpers zu zwei willkürlich gewählten Temperaturen, deren Einheiten Grade heifsen sollen. Zur physikalischen Bestimmung der beiden Grenzvolumina müssen wir aber die Temperatur unseres Körpers mit derjenigen anderer Körper erst vergleichen können. Wir greifen darum zunächst noch einmal auf die Erfahrung zurück und bringen unseren Körper mit einem beliebigen anderen, der dem Gefühl nach eine höhere Temperatur besitzt (oder kürzer gesagt höher temperiert ist), bei konstantem Drucke in Berührung. Dabei beobachten wir, dafs dessen Volumen mit seiner Temperatur abnimmt, während dasjenige unseres Vergleichskörpers mit seiner Temperatur steigt. Hat schliefslich die Volumveränderung aufgehört, so sprechen wir beiden Körpern gleiche Temperaturen zu und erklären sie als im Temperaturgleichgewicht befindlich. Den ganzen Vorgang aber bezeichnen wir als Temperaturausgleich. Hatte der zweite Körper von vornherein dieselbe Temperatur wie unser Vergleichskörper, so würden wir nach dieser Festsetzung keine Volumänderung nach ihrer Berührung beobachten. Zwei beliebige Körper besitzen hiernach dieselbe Temperatur, wenn ein dritter abwechselnd mit ihnen bei konstantem Druck in Berührung gebracht, keine Volumänderung erfährt. Weiterhin ist die Temperatur desjenigen Körpers die höhere, dessen Berührung mit dem Vergleichskörper, der vorher im Temperaturgleichgewicht mit dem

andern Körper sich befand, eine Volumenzunahme des Vergleichskörpers bedingt.

Als Vergleichskörper bedienen wir uns nunmehr einer bestimmten Menge von Quecksilber, die wir in ein kleines Glasgefäfs mit einem daran befindlichen sehr engen Rohr von konstantem Querschnitt einschliefsen und nennen die ganze Vorrichtung ein Thermometer. Dieses umgeben wir jetzt mit schmelzendem Eis unter dem Luftdruck von 760 mm Quecksilbersäule und warten ab, bis der in der Thermometerröhre befindliche Quecksilberfaden stehen bleibt, dessen Verlängerung die Volumenzunahme der ganzen Masse angibt, wenn wir von der sehr geringen Volumenänderung des Glases absehen. Alsdann markieren wir den Fadenendpunkt und tauchen das Thermometer in kochendes Wasser bei demselben Drucke. Der Faden wird sich dabei stark verlängern und schliefslich wieder zur Ruhe gelangen. Auch diesen Fadenendpunkt markieren wir und haben somit die beiden oben durch Gl. (3) geforderten Grenzvolumina des Vergleichskörpers in einer jederzeit wiederholungsfähigen Weise durch sog. Fixpunkte bestimmt. Die Temperaturskala selbst legen wir durch eine willkürliche Einteilung des Abstandes der beiden Fadenenden z. B. in 100 Teile, sog. Grade, nach dem Vorgange von Celsius fest und verlängern sie in gleicher Weise über die beiden Fixpunkte hinaus, von denen der tiefere als Ausgangspunkt der Skala auch als Nullpunkt (Eispunkt), der höher gelegene dagegen als Siedepunkt des Thermometers bezeichnet wird und 100^0 angibt.

Mit Hilfe der so gewonnenen, allerdings durchaus willkürlichen Temperaturskala bietet nunmehr die Aufstellung von Zustandsgleichungen für beliebige Körper auf empirischer Grundlage keine theoretischen Schwierigkeiten. Dafs damit durchaus noch nicht alles gewonnen ist, vielmehr für die Lösung dieses Problems erhebliche praktische bezw. technische Schwierigkeiten zu überwinden sind, erkennt man schon daraus, dafs bis jetzt die Zustandsgleichung nur ganz weniger Körper mit einer für praktische Zwecke wünschenswerten Genauigkeit festgestellt wurde, worauf wir noch eingehend zurückzukommen haben. An dieser Stelle wollen wir uns auf einige von der speziellen Form der Zustandsgleichung, also auch von der Natur der Körper selbst unabhängige und darum allgemein gültige Schlufsfolgerungen

beschränken, die uns später von Nutzen sein werden. Dabei setzen wir irgend einen Körper von der Temperatur $\tau_0 = 0^0$ voraus, auf dem ein allseitiger Druck von p_0 kg/qm lastet, während sein zugehöriges spezifisches Volumen v_0 cbm/kg beträgt. Diesen Körper denken wir uns zunächst auf eine Temperatur von τ^0 erwärmt und dann den Druck auf p kg/qm gesteigert, wodurch das spez. Volumen den Wert v annimmt. Den Zusammenhang dieser drei Werte vermittelt die Zustandsgleichung (1). Wir betrachten nunmehr die elementare Volumenänderung dv bei einer unendlich kleinen Temperaturzunahme $d\tau$ und der Druckzunahme dp und erhalten dafür, wenn wir $v = f_1(p, \tau)$ statt (1) schreiben:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\tau dp + \left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_p d\tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

worin die Indizes diejenigen Veränderlichen angeben, welche bei der partiellen Differentiation als konstant betrachtet werden. Es empfiehlt sich nun, statt der partiellen Differentialquotienten andere Gröfsen einzuführen, welche gewöhnlich durch Messung der Volumänderung bei endlicher Druck- und Temperatursteigerung angenähert gewonnen werden. So bezeichnet man für konstanten Druck das Verhältnis der Volumenzunahme bei 1^0 Temperatursteigerung zum Volumen bei 0^0 gewöhnlich als den Ausdehnungskoeffizienten des Körpers. Setzt man denselben für elementare Änderungen gleich α, so hat man dafür

$$\alpha = \frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Die bei konstanter Temperatur vollzogene Volumänderung bei der Drucksteigerung um 1 Atmosphäre (= 10 333 kg/qm) im Verhältnis zum Volumen bei 0^0 wollen wir weiterhin den Kompressibilitäts- oder Kompressionskoeffizienten[1]) nennen und mit ε bezeichnen, so dafs wir analog (5) haben

$$\varepsilon = \frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

[1]) In der physikalischen Literatur wird dieser Koeffizient nicht immer gleichmäfsig definiert. So findet man in dem Tabellenwerke von Landolt und Börnstein (2. Aufl. S. 265) die Formel

$$\varepsilon = \frac{1}{v_1}\frac{v_1 - v_2}{p_2 - p_1},$$

Die durch (4) angedeutete Volumänderung dv ist offenbar abhängig von den ganz willkürlichen Änderungen des Druckes und der Temperatur. Soll der Vorgang sich so vollziehen, dafs überhaupt keine Volumänderung stattfindet, so wird mit $dv = 0$ und folglich

$$\frac{dp}{d\tau} = \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_v$$

aus (4)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\tau \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_p \quad \ldots \ldots \quad (7)$$

oder auch

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\tau \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_v \left(\frac{\partial \tau}{\partial v}\right)_p = -1 \quad \ldots \quad (7a)$$

Bezeichnen wir noch das Verhältnis der Drucksteigerung für die Temperaturerhöhung um 1^0 zum Drucke p_0 bei 0^0 bei konstantem Volumen als Spannungskoeffizienten mit σ, setzen also

$$\frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_v = \sigma \quad \ldots \ldots \quad (8)$$

so erhalten wir aus (7) die Beziehung zwischen den drei Koeffizienten α, ε und σ für $p_0 = 1$ Atm.

$$\alpha = -\varepsilon\sigma \quad \ldots \ldots \quad (7b)$$

Diese Gleichung dient vorwiegend zur Ermittlung des Spannungskoeffizienten σ, dessen Bestimmung auf direktem Wege an der Schwierigheit der Aufrechterhaltung eines konstanten Volumens scheitert. So hat man z. B. für Quecksilber $\alpha = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$, $\varepsilon = -3{,}4 \cdot 10^{-6}$ gefunden, woraus sich mit (7 b) der Spannungskoeffizient zu $\sigma = 53$ Atm. bestimmt, d. h. durch Erwärmung von Quecksilber von 0^0 auf 1^0 bei konstantem Volumen steigt der Druck von 1 Atm. auf 54 Atm. Da nun feste Körper sich bei der

---

worin die Indizes 1 und 2 den Anfangs- und Endzustand bezeichnen. In dem Lehrbuche der Physik von Wüllner (4. Aufl. Bd. III, S. 265) dagegen wird

$$\varepsilon = \frac{v_1 - v_2}{p_2 - p_1}$$

gesetzt; dieselbe Definition findet sich auch in Plancks Thermodynamik S. 7.

Erwärmung im allgemeinen weit weniger ausdehnen, als Flüssigkeiten, so erkennt man, dafs ganz mit Flüssigkeiten gefüllte, vollkommen verschlossene Gefäfse stets der Gefahr des Zerspringens durch die Drucksteigerung im Innern bei der Temperaturerhöhung ausgesetzt sind. Die Richtigkeit dieser Tatsache wird durch jedes infolge zu hoher Temperaturen zersprungene Thermometer bestätigt.

Die unserer Temperaturmessung zugrunde liegende Benützung des Quecksilberthermometers erfordert streng genommen, dafs der Quecksilberinhalt längs seiner ganzen Oberfläche mit dem zu untersuchenden Körper in Berührung steht. Diese Bedingung ist schon wegen der Beweglichkeit des Quecksilbers nicht zu erfüllen, welches somit in ein Glasgefäfs eingeschlossen werden mufs. Da die Wände desselben den Temperaturausgleich naturgemäfs hindern, so kann die Ablesung des Thermometers erst nach Ablauf einiger Zeit erfolgen. Weiterhin aber ist es nur dann möglich, das ganze Thermometer mit dem zu untersuchenden Körper zu umgeben, wenn nicht nur dieser selbst, sondern auch seine Umhüllung hinreichend durchsichtig ist, um die Stellung des Fadenendes an der Skala zu erkennen. Andernfalls mufs man sich mit der Eintauchung der Thermometerkugel und eines Teiles des Quecksilberfadens begnügen, während der Rest des Fadens herausragt. Da derselbe nun der direkt mefsbaren Temperatur τ_1 der umgebenden Luft ausgesetzt ist, so wird er zu lang oder zu kurz erscheinen, je nachdem diese Lufttemperatur höher oder niederer als die zu messende Körpertemperatur τ ist. Es wird demnach eine Korrektion $\varDelta\tau$ an der Ablesung anzubringen sein, welche der Anzahl n der herausragenden Grade des Quecksilberfadens, der Temperaturdifferenz $\tau - \tau_1$ und schliefslich dem Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers vermindert um denjenigen des Glases proportional ist. Setzt man für diesen kombinierten Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha_1 = 1{,}56 \cdot 10^{-4} = 1 : 6400,$$

so folgt

$$\varDelta\tau = n\,\frac{\tau - \tau_1}{6400} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (9)$$

für diese sog. F a d e n k o r r e k t i o n d e s T h e r m o m e t e r s. Handelt es sich z. B. um $n = 5$ herausragende Grade und eine Temperaturdifferenz von $\tau - \tau_1 = 200^0$, so wird $\varDelta\tau = 0{,}156^0$,

ein bei einigermassen exakten Messungen wohl zu beachtender Betrag.

Die Anwendbarkeit der Quecksilberthermometer hat übrigens ihre Grenzen, und zwar bei den Temperaturen, welche dem Erstarrungs- und Siedepunkte des Metalls entsprechen; daher erscheint es zweckmäſsig, sich auch nach anderen thermometrischen Substanzen umzusehen. So benützt man gern für niedere Temperaturen Alkohol (Weingeist), den man der besseren Sichtbarkeit halber gefärbt hat, für hohe Temperaturen dagegen häufig die Längenausdehnung fester Körper.

Bei der Willkürlichkeit der von uns gewählten Temperaturskala können wir natürlich nicht erwarten, daſs die Volumenänderung anderer Körper bei konstantem Drucke der Temperaturänderung einfach proportional wird. Wir werden vielmehr, eine stetige Abhängigkeit beider Gröſsen voneinander vorausgesetzt, nach dem Taylorschen Lehrsatze

$$v = v_0 + \tau \left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_0 + \frac{\tau^2}{2!}\left(\frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2}\right)_0 + \cdots$$

oder auch

$$v = v_0 \left\{1 + \frac{\tau}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_0 + \frac{\tau^2}{2!\,v_0}\left(\frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2}\right)_0 + \cdots\right\} \quad . \quad (10)$$

schreiben müssen, worin die auf konstanten Druck und $\tau = 0^0$ bezogenen Werte

$$\alpha_1 = \frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_0 \,, \quad \alpha_2 = \frac{1}{2!\,v_0}\left(\frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2}\right)_0 \text{ usw.} \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

auf empirischem Wege zu bestimmen sind. Ganz besonders einfach erweist sich, wie zuerst Gay Lussac gefunden hat, das Verhalten der früher als permanent bezeichneten Gase, da bei ihnen die Koeffizienten α_2, α_3 usw. der höheren Potenzen von τ verschwinden, so daſs wir

$$v = v_0 (1 + \alpha \tau) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

setzen dürfen. Da der Ausdehnungskoeffizient α noch dazu für alle diese Körper denselben Wert, nämlich

$$\alpha = 0{,}003665 = \frac{1}{273} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

besitzt, so erscheinen die Gase nicht allein als thermometrische Substanzen, sondern auch für die Aufstellung einer absoluten

Temperaturskala besonders geeignet. Aus der empirischen Formel (12) folgt nämlich für $v = 0$

$$\tau = -\frac{1}{\alpha} = -273^0,$$

d. h. das Volumen der Gase würde, die unbegrenzte Gültigkeit von (12) vorausgesetzt, bei einer Temperatur von -273^0 des hundertteiligen Quecksilberthermometers auf nichts zusammengeschrumpft sein. Wenn nun auch dieser Schluſs keinen physikalischen Sinn mehr besitzt, sondern nur durch mathematische Extrapolation aus den Erfahrungstatsachen gezogen wurde, so unterliegt es doch bei der weitgehenden Gültigkeit der Formel (12) keinem Zweifel, daſs die Temperatur -273^0 einen ausgezeichneten Wert darstellt. Wir wollen sie darum — unter Vorbehalt weiterer Bestätigung — als den absoluten Nullpunkt bezeichnen und für die von dort aus gemessenen absoluten Temperaturen den Buchstaben T einführen. Alsdann haben wir die Gleichung

$$\frac{1}{\alpha} + \tau = T \quad \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (14)$$

für die Umrechnung unserer Quecksilberskala in die absolute und statt der Gleichung (12)

$$v = \alpha v_0 T \quad \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (12a)$$

Beachten wir nun noch weiter, daſs nach Boyle das Volumen eines Gases bei konstanter Temperatur seinem absoluten Drucke p indirekt proportional ist, so dürfen wir, unter p_0 den Atmosphärendruck verstanden, auch $v_0 \frac{p_0}{p}$ an Stelle v_0 in (12a) schreiben, um diese Formel auf beliebige Drucke auszudehnen. Wir haben somit als Zustandsgleichung des Gases

$$p v = \alpha p_0 v_0 T,$$

oder auch mit

$$\alpha p_0 v_0 = R \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (15),$$

der sogenannten Gaskonstanten, kürzer

$$p v = R T \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (16)$$

Die experimentelle Prüfung dieser Formel auf ihre Richtigkeit kann auf doppelte Art erfolgen, nämlich bei konstantem Volumen und bei konstantem Drucke. Schreibt man sie in der Form

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha \tau) \quad \ldots \ldots \quad (16\,a),$$

so erhält man für konstantes Volumen und zwei Temperaturen τ_1 und τ_2 mit den entsprechenden Drucken p_1 und p_2 die Beziehung

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{1 + \alpha \tau_1}{1 + \alpha \tau_2} \text{ oder } \alpha = \frac{p_2 - p_1}{p_1 \tau_2 - p_2 \tau_1} \quad . \ . \quad (16\,b)$$

Ebenso folgt für konstanten Druck und zwei den Temperaturen τ_1 und τ_2 entsprechende Volumina v_1 und v_2

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{1 + \alpha \tau_1}{1 + \alpha \tau_2} \text{ oder } \alpha = \frac{v_2 - v_1}{v_1 \tau_2 - v_2 \tau_1} \quad . \ . \quad (16\,c)$$

Man spricht dann wohl auch bei der ersten Methode von einem Ausdehnungskoeffizienten bei konstantem Volumen, bei dem zweiten Verfahren von einem solchen bei konstantem Druck und schreibt dieselben α_v bezw. α_p. Beide Werte müssten natürlich, die Richtigkeit von (16) bzw. (16 a) vorausgesetzt, miteinander übereinstimmen. In der Tat fand Regnault, dem man die umfassendsten Versuche (1847—1870) auf diesem Gebiete verdankt, für die in der nachstehenden Tabelle zusammengestellten Gase nur so kleine Unterschiede, dafs wir von denselben in der Folge ganz absehen dürfen. Kennen wir aufser dem Wert von α noch das spezifische Gewicht, d. h. das Gewicht der Volumeinheit (in Kilogramm pro Kubikmeter), nämlich

$$\gamma = \frac{1}{v}, \text{ woraus } v = \frac{1}{\gamma} \quad \ldots \ldots \quad (17)$$

für einen bestimmten in kg/qm gegebenen Druck und eine vorgelegte Temperatur, z. B. p_0 und τ_0 (Atmosphärendruck, d. i. 10333 kg/qm, und 0°), so ergibt sich daraus sofort auch die Gaskonstante R nach Gl. (15).

Tabelle I (Gase).

Gasart	Chem. Formel	Spez. Gew. γ	Relatives Gewicht für $H = 1$	Ausdehnungskoeffizient α	Gaskonstante R
Wasserstoff . . .	H	0,0896	1,0	0,003661	422,570
Sauerstoff . . .	O	1,4298	15,96	0,003674	26,472
Stickstoff	N	1,2562	14,03	0,003668	30,131
Atm. Luft . . .	—	1,2932	14,44	0,003665	29,269
Kohlenoxyd . . .	CO	1,2509	13,97	0,003667	30,257

Multipliziert man dieselbe noch mit dem ebenfalls in die Tabelle aufgenommenen, auf das gleiche Volumen Wasserstoffgas bezogenen sog. Relativgewicht γ' des Gases, so erhält man die allen Gasen gemeinsame Konstante

$$\gamma' R = 422{,}6 \quad \text{bzw.} \quad \gamma R = 37{,}85,$$

von der wir späterhin noch mit Nutzen Gebrauch machen werden.

Die von uns vernachlässigten, oben erwähnten kleinen Unterschiede zwischen den auf den verschiedenen Wegen gefundenen Werten α_p und α_v des Ausdehnungskoeffizienten deuten übrigens darauf hin, daſs unsere Gasgleichung (16) nur eine Näherungsformel ist, und daſs es streng genommen keine Körper gibt, welche ihr durchgehends genügen.

§ 2. Die mechanische Deutung des Temperaturbegriffs.

Molekularbewegungen. Das Virial eines Massensystems, Anwendung auf Gase, das Gasgesetz. Die Sätze von Avogadro und Dalton. Molekular- und Atomgewicht. Lösungen und osmotischer Druck.

Um zu einer mechanischen Deutung der Temperatur zu gelangen, müssen wir dieselbe aus Bewegungsvorgängen herleiten können. Zu diesem Zwecke nehmen wir nach dem Vorgange von D. Bernoulli an, daſs im allgemeinen ein Körper nicht nur als Ganzes sich in fortschreitender oder rotierender Bewegung befindet, sondern auch, daſs seine kleinsten selbständigen Bestandteile, die sog. Moleküle Bewegungen selbziehen, welche uns indessen bei der auſserordentlichen Kleinheit der Verschiebungen unsichtbar bleiben. Berühren wir den Körper, so äuſsern sich diese kleinen Bewegungen in Stöſsen gegen unsere Haut, woraus dann unsere Temperaturempfindung resultiert.

Die Moleküle können sich nun mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten bewegen; trotzdem entfernen sie sich, da an der gesamten Massenverteilung des Körpers innerhalb des von ihm eingenommenen Volumens keine Änderung eintritt, nur sehr wenig von bestimmten Lagen, so daſs die ganze Erscheinung einer Summe von kleinen Schwingungen analog verläuft. Über den Zusammenhang der Moleküle untereinander bzw. über die zwischen ihnen wirkenden Kräfte brauchen wir zunächst keine Annahme zu machen. Bedeuten dann X, Y, Z

die Komponenten der auf ein Molekül von der Masse m wirkenden Resultante der äufseren Kräfte, so erfährt dasselbe, unter x, y, z seine momentanen Koordinaten verstanden, eine Beschleunigung, die sich nach den Grundgleichungen der Mechanik aus

$$m\frac{d^2x}{dt^2}=X,\quad m\frac{d^2y}{dt^2}=Y,\quad m\frac{d^2z}{dt^2}=Z\ .\ .\ .\quad (1)$$

berechnet. Multiplizieren wir diese Formeln der Reihe nach mit x, y, z, und beachten, dafs mit $dx = w_x\,dt$, worin w_x die x-Komponente der Geschwindigkeit w bedeutet,

$$x\frac{d^2x}{dt^2}=x\frac{dw_x}{dt}=\frac{d(xw_x)}{dt}-w_x^2=\frac{d}{dt}\left(x\frac{dx}{dt}\right)-w_x^2$$

$$x\frac{d^2x}{dt^2}=\frac{1}{2}\frac{d^2(x^2)}{dt^2}-w_x^2\ .\ .\ .\ .\ .\quad (2)$$

wird, so können wir auch statt (1) schreiben

$$m\,w_x^2=-Xx+\frac{m}{2}\frac{d^2(x^2)}{dt^2}$$

oder

$$m\,w_x^2\,dt=-Xx\,dt+\frac{m}{2}\,d\left(\frac{d(x^2)}{dt}\right)$$

Durch Integration von einem Zeitbeginn $t=0$ bis t und nachträgliche Division mit $2t$ folgt aber daraus

$$\frac{m}{2t}\int_0^t w_x^2\,dt=-\frac{1}{2t}\int_0^t Xx\,dt+\frac{m}{4t}\left\{\frac{d(x^2)}{dt}-\left(\frac{d(x^2)}{dt}\right)_0\right\}$$

Für einen Schwingungsvorgang verschwindet der Klammerausdruck der rechten Seite, wenn t mit der Periode übereinstimmt; bei unregelmäfsigen, sehr rasch verlaufenden Bewegungen dagegen braucht man nur, da die Differenz innerhalb der Klammer zwischen bestimmten Grenzen bleibt, die Zeit t genügend grofs zu wählen, um das ganze Glied vernachlässigen zu können. Alsdann aber stellen die beiden übrig bleibenden Terme Mittelwerte für das ganze Integrationsintervall dar. Verfahren wir ebenso mit den andern beiden Gleichungen (1) unter Einführung der Geschwindigkeitskomponenten w_y, w_z, so folgt schliefslich durch Addition mit $w_x^2+w_y^2+w_z^2=w^2$

$$\frac{m}{2t}\int_0^t w^2\,dt = -\frac{1}{2t}\int_0^t (xX + yY + zZ)\,dt$$

oder wenn wir die Mittelwerte mit eckigen Klammern bezeichnen und über n Massenpunkte summieren

$$\frac{nm\,[w^2]}{2} = -\frac{1}{2}\,\Sigma\,[xX + yY + zZ] \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung bezeichnet man nun nach Clausius (1870) als das Virial des betrachteten Punktsystems, welches demnach gleich der mittleren kinetischen Energie desselben ist. Für die Berechnung des Virials ist weiterhin zu beachten, daſs die auf das Molekül wirkenden Kräfte im allgemeinen in zwei Teile zerfallen, nämlich in äuſsere und innere Kräfte. Zu den äuſseren Kräften gehört vor allem der auf die Oberfläche des zusammenhängend gedachten Systems wirkende Flächendruck p, zu den inneren die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte. Sehen wir für ein Gas von den letzteren zunächst gänzlich ab, d. h. betrachten wir die Bewegung der Moleküle als unabhängig voneinander, so bleibt nur der äuſsere Druck übrig, welcher den Stöſsen der Moleküle gegen die Wand das Gleichgewicht hält. Auf ein Element df der Oberfläche, dessen Normale mit der x-Achse den Winkel $\varkappa$ bildet, wirkt demnach nach innen der Druck $p\,df$, mithin in der (negativen) x-Richtung die Komponente $-p\,df\cos\varkappa = -p\,dy\,dz$, so daſs wir erhalten

$$-\Sigma\,xX = \int\!\!\int p\,x\,dy\,dx.$$

Nun hat aber p für das ganze System in jedem Augenblick denselben Wert und kann daher vor das Integralzeichen gesetzt werden. Anderseits ist aber auch

$$\int\!\!\int x\,dy\,dz = \int\!\!\int\!\!\int dx\,dy\,dz = d\,V,$$

unter V das Gesamtvolumen verstanden, welches G^{kg} umfassen möge. Damit haben wir, indem wir diese Schluſsfolgerung auch auf die andern Achsenrichtungen ausdehnen

$$-\frac{1}{2}\,\Sigma\,xX = -\frac{1}{2}\,\Sigma\,yY = -\frac{1}{2}\,\Sigma\,zZ = \frac{pV}{2} \quad . \quad (4),$$

womit Gl. (3) übergeht in

$$\frac{n\,m\,[w^2]}{2} = \frac{3}{2}\,p\,V,$$

oder auch, da mit der Erdbeschleunigung g das Gesamtgewicht $n\,m\,g = G^{kg}$ sein sollte

$$p\,V = n\,\frac{m\,[w^2]}{3} = \frac{G}{g}\,\frac{[w^2]}{3} \quad \ldots\ldots \quad (5),$$

bzw. nach Einführung des spezifischen Volumens $v = V : G$

$$p\,v = \frac{[w^2]}{3g} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5a)$$

Vergleichen wir nun diese von Krönig zuerst, wenn auch auf anderem Wege gewonnene Formel mit derjenigen des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes Gl. (16) des vorigen Paragraphen, so folgt[1])

$$R\,T = \frac{[w^2]}{3g} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

und wir erkennen, dafs die absolute Temperatur eines dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetze genügenden Gases dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat der Gasmoleküle proportional ist.

---

[1]) Aus der Formel (6) kann man die mittleren Geschwindigkeiten der Gasmoleküle z. B. für 0°, d. h. $T = 273°$, leicht berechnen, wenn man die Gaskonstanten aus Tab. I einsetzt. Mit $g = 9{,}81$ m erhält man

$$[w] = \sqrt{3\,g\,T \cdot R} = 89{,}7\,\sqrt{R}$$

oder für Wasserstoff	$[w] = 1844$	m/Sek.
» Sauerstoff	$[w] = 461$	»
» Stickstoff	$[w] = 492$	»

Diese Geschwindigkeiten sind übrigens nicht mit dem arithmetischen Mittel w_m der sämtlichen Molekulargeschwindigkeiten zu verwechseln, welches bei n Molekülen sich aus

$$n\,w_m = \Sigma w$$

ergeben würde, während unser Wert durch

$$n\,[w^2] = \Sigma w^2 \text{ bezw. } [w] = \sqrt{\frac{\Sigma w^2}{n}}$$

definiert ist.

Da nun die Moleküle bei der hier angenommenen Bewegung miteinander zusammenstofsen, so würden Energieverluste bzw. dauernde Änderungen der Energieverteilung eintreten, wenn die Moleküle nicht als *vollkommen elastische* Körperchen angesehen werden dürfen.

Wir wollen nunmehr voraussetzen, dafs unser Gas aus zwei verschiedenartigen Molekülgattungen besteht, also eine Mischung aus zwei Gasen darstellt. Alsdann erhalten wir durch einfache Wiederholung der obigen Schlufsweise für n_1 Moleküle von der Masse m_1 und n_2 Moleküle m_2 an Stelle der Gl. (5)

$$pV = n_1 \frac{m_1 [w_1^2]}{3} + n_2 \frac{m_2 [w_2^2]}{3} \quad \ldots \quad (5\,b),$$

worin w_1 und w_2 die den beiden Molekülarten entsprechenden Geschwindigkeiten bedeuten. Soll nun auch dieses System in Übereinstimmung mit der Erfahrung seinen Zustand nicht ändern, so darf von den Molekülen der einen Art keine Energie dauernd auf diejenigen der anderen Art übergehen. Dieser Übergang kann aber, da die Moleküle sich in willkürlicher Weise durcheinander bewegen und häufig aneinander stofsen, nur vermieden werden, wenn die mittlere kinetische Energie eines Moleküls der ersten Art gleich derjenigen des damit zusammentreffenden Moleküls der zweiten Art ist. Wir müssen demnach *die kinetische Energie des einzelnen Moleküls und nicht etwa blofs das Quadrat seiner Geschwindigkeit als Mafs für die Temperatur* betrachten, welche in unserem Falle beiden Gasarten gemeinsam ist, und haben für eine Anzahl von Gasarten im *Temperaturgleichgewicht*

$$\frac{m_1 [w_2^2]}{3} = \frac{m_2 [w_2^2]}{3} = \ldots = \frac{m_k [w_k^2]}{3} \quad \ldots \quad (7)$$

Nunmehr erkennen wir auch, dafs *beim absoluten Nullpunkt die mittlere Molekularenergie verschwinden mufs*, d. h. dafs die Moleküle selbst sich sämtlich im Ruhezustande befinden müssen, da die Gröfse $[w^2]$ nur positive Werte annehmen kann. Dann aber fällt die Möglichkeit von Stöfsen der Moleküle, welche dem Druck der Umgebung das Gleichgewicht halten, hinweg, *so dafs beim absoluten Nullpunkt nicht, wie es nach der Definition der absoluten Temperatur aus dem Ausdehnungskoeffi-*

zienten der Gase hervorzugehen schien, deren Volumen in nichts zusammenzuschrumpfen braucht, sondern nur der Druck verschwindet.

Denken wir uns weiter unter dem Drucke p in dem Volumen V verschiedene Gasarten nacheinander bei gleicher Temperatur eingeschlossen, so haben wir unter $n_1, n_2 \ldots n_k$ die Anzahl der Moleküle derselben verstanden nach (5)

$$pV = n_1 \frac{m_1 [w_1^2]}{3} = n_2 \frac{m_2 [w_2^2]}{3} = \ldots = n_k \frac{m_k [w_k^2]}{3}$$

oder mit (7)

$$n_1 = n_2 \ldots = n_k \quad \ldots \ldots \quad (8)$$

d. h. in demselben Volumen sind bei gleichem Druck und gleicher Temperatur immer gleich viel Moleküle beliebiger Gasarten enthalten. Dieser Satz wurde zuerst von Avogadro als Hypothese unabhängig von der Vorstellung der ungeordneten Bewegung der Gasmoleküle, aus der sich die sog. kinetische Gastheorie entwickelt hat, aufgestellt, und bildet eine der wichtigsten Grundlagen der allgemeinen Chemie.

Enthält der Volumen V gleichzeitig mehrere Gasarten im Temperaturgleichgewicht, so durchdringen sich dieselben erfahrungsgemäfs so vollständig, dafs jedes Einzelgas das ganze Volumen ausfüllt. Wir haben demnach, unter p den Gesamtdruck verstanden, analog (5a)

$$pV = n_1 \frac{m_1 [w_1^2]}{3} + n_2 \frac{m_2 [w_2^2]}{3} + \ldots + n_k \frac{m_k [w_k^2]}{3} \quad . \quad (9)$$

Anderseits besitzt aber auch jedes Einzelgas einen durch die Temperatur und das Volumen gegebenen Druck, den sog. Partialdruck, der sich aus den Gleichungen

$$p_1 V = n_1 \frac{m_1 [w_1^2]}{3}, \ldots \quad p_k V = n_k \frac{m_k [w_k^2]}{3}$$

berechnet. Setzt man diese Werte in Gl. (9) ein, so folgt die von Dalton empirisch gefundene Beziehung

$$p = p_1 + p_2 + \ldots + p_k \quad \ldots \ldots \quad (10)$$

d. h. der Gesamtdruck eines Gasgemisches ist gleich der Summe der Partialdrücke der einzelnen Bestandteile.

Die Gl. (5) gestattet indessen noch eine weitere Umformung von grofser praktischer Bedeutung für die Chemie. Setzen wir nämlich unter Einführung des spezifischen Gewichtes γ

$$V = Gv = \frac{G}{\gamma} = \frac{n m g}{\gamma},$$

so erhalten wir aus (5)

$$\frac{m g}{\gamma} = \frac{m [w^2]}{3 p},$$

oder für mehrere Gasarten bei demselben Drucke und derselben Temperatur wegen (7)

$$\frac{m_1 g}{\gamma_1} = \frac{m_2 g}{\gamma_2} = \ldots\ldots = \frac{m_k g}{\gamma_k} = \text{Konst.} \quad . \quad . \quad (11)$$

Da nun $m g$ das Gewicht eines Moleküls angibt, so erkennen wir, dafs der Quotient dieses Molekulargewichts und des spezifischen Gewichts aller Gase für gleichen Druck und gleiche Temperatur denselben Wert besitzt. Das spezifische Gewicht eines Gases bei 0° und atmosphärischen Druck kann demnach als Mafsstab für das nicht direkt mefsbare Molekulargewicht selbst dienen, welches man dann nur noch mit einer zweckentsprechend gewählten Einheit zu multiplizieren hätte. Als solche benutzt man das kleinste relative Gewicht, mit dem der ohnehin als leichtestes Gas bekannte Wasserstoff, dessen chemisches Zeichen H ist, mit anderen sog. Elementen Verbindungen eingeht. Dies ist nicht notwendigerweise mit dem Molekulargewicht des Wasserstoffes identisch, da ein Molekül derselben bei der Verbindung erst noch zerfallen kann. Bringt man z. B. ein Volumen Chlor (Cl) mit den gleichen Volumen Wasserstoff (H) bei 0° und Atmosphärendruck in Verbindung, so entstehen zwei Volumina Chlorwasserstoff, während man bei blofser Vereinigung der Moleküle Cl und H zu einem neuen Molekül HCl nach der Avogadroschen Regel Gl. (8) erwarten sollte, dafs sich nur ein Volumen Chlorwasserstoff resultiert. Wir müssen daher annehmen, dafs die Moleküle der beiden Elemente schon je zwei Bestandteile, die sog. Atome enthalten haben, so dafs die Reaktion nach dem leicht verständlichen Schema

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$$

verläuft. Dieses Atomgewicht des Wasserstoffes ist es nun, welches wir als Bezugseinheit allen chemischen Gewichtsangaben, insbesondere den Molekulargewichten beliebiger Verbindungen zugrunde legen. Die Berechtigung dieses Verfahren wird noch klarer, wenn wir einige andere Verbindungen kurz betrachten. So vereinigen sich zwei Volumina Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoff (O) zu zwei Volumina Wasserdampf, ein Vorgang, den man durch die Gleichung

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

darstellen kann, und aus dem man erkennt, dafs auch das Sauerstoffmolekül aus zwei Atomen besteht. Weiterhin ergeben drei Volumina Wasserstoff und ein Volumen Stickstoff (N) zwei Volumina Ammoniakgas nach dem Schema

$$3\,H_2 + N_2 = 2\,NH_3.$$

Zerlegt man schliefslich zwei Volumina Methan (auch Sumpfgas genannt), so erhält man vier Volumina Wasserstoff, während der andere Bestandteil, der Kohlenstoff (C), sich in fester Form abscheidet, so dafs wir über sein Molekulargewicht zunächst nichts aussagen können. Die chemische Bildungsformel

$$C_2 + 4\,H_2 = 2\,CH_4$$

trägt demnach, bzw. des Kohlenstoffs, vorläufig einen hypothetischen Charakter. Gestützt wird sie allerdings durch die Tatsache, dafs die eben abgeschiedene Kohlenstoffmenge mit zwei Volumina Sauerstoff verbrannt ebensoviel Volumina eines neuen Gases, nämlich Kohlendioxyd (Kohlensäure) ergibt, nach der Gleichung

$$C_2 + 2\,O_2 = 2\,CO_2.$$

Methan und Kohlensäure können wir uns demnach durch Ersatz von einem Atom Sauerstoff durch zwei Atome Wasserstoff und umgekehrt ineinander übergeführt denken, und diese beiden Mengen als einander äquivalent bezeichnen. Jedenfalls erkennt man aus allen diesen chemischen Formeln, dafs die Molekulargewichte chemischer Verbindungen sich stets aus ganzzahligen Vielfachen der Atomgewichte ihrer Bestandteile, der sog. Elemente, zusammensetzen, eine Erfahrung, welche mit den Folgerungen der kinetischen Gastheorie in vollstem Einklange steht.

Dieselbe gewährt uns also nicht allein eine mechanische Deutung des Temperaturbegriffes, sondern erklärt auch eine grofse Reihe von Erscheinungen, welche wir sonst als unter sich unzusammenhängende Erfahrungstatsachen hinnehmen müfsten. In neuerer Zeit ist diese kinetische Auffassung auch auf Lösungen ausgedehnt worden und hat auch hier zur Klarstellung der Tatsachen Erhebliches geleistet. Bringt man eine kleine Menge eines in Wasser löslichen Stoffes in dasselbe, so verbreitet diese sich ziemlich rasch durch die ganze Masse, bis in jedem Volumelemente dieselbe Menge sich befindet. Wir haben es hier mit demselben Bestreben zu tun, vermöge dessen die Gase jedes beliebige ihnen gebotene Volumen ausfüllen und welches nur durch eine den Molekülen eigene Geschwindigkeit erklärt werden kann. Auch der Druck, welchen die Gase gegen eine feste, ihre Ausbreitung hindernde Wand ausüben, hat sein Analogon bei den Lösungen. Füllt man nämlich nach dem Vorgange von Pfeffer (1877) eine solche in ein Gefäfs L mit derartig präpariertem Boden B (Fig. 1), dafs wohl das Lösungsmittel, z. B. Wasser, hindurchtreten kann, nicht aber der gelöste Stoff, und setzt dann das mit einem Manometer M versehene Gefäfs in reines Wasser W, so wird das Manometer einen um so höheren Druck anzeigen, je konzentrierter die Lösung ist. Dieser Druck, den man gewöhnlich als osmotischen Druck bezeichnet, rührt natürlich wieder von den Stöfsen der im Gefäfse eingeschlossenen Moleküle des gelösten Stoffes her, während die Stöfse der Wassermoleküle sich zu beiden Seiten der Wand aufheben. Weitere Messungen der dünnen Lösungen haben dann gezeigt, dafs mit einer Temperatursteigerung auch eine osmotische Druckzunahme erfolgt, und zwar in genau demselben Verhältnis wie bei Gasen bei konstanten Volumen. Daraus ist zu schliefsen, dafs sich der gelöste Stoff in einer grofsen Menge des Lösungsmittels genau so verhält wie ein Gas und auch dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz genügt. Es ist dies besonders wichtig für das Studium solcher Körper, welche bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck sich nicht in Gasform darstellen lassen, dafür aber in irgend welcher Flüssigkeit löslich sind.

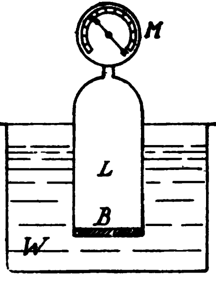


Fig. 1.

Das Molekulargewicht derselben bestimmt sich alsdann ebenso wie dasjenige von Gasen als das Verhältnis des Volumengewichtes zu dem Gewichte des halben Wasserstoffvolumens, welches wir als Atomgewicht des Wasserstoffes nach den obigen Ausführungen bezeichnen durften und gleich Eins gesetzt haben. Es ist dies nichts anderes als der doppelte Wert des am Schlusse des vorigen Paragraphen eingeführten Relativgewichtes γ', so dafs wir unter μ das gesuchte Molekulargewicht und $R_0 = 422,6$ die Gaskonstante des Wasserstoffs verstanden, für ein beliebiges Gas bzw. einen in Lösung gehenden Stoff auch schreiben dürfen.

$$\mu = 2\gamma' = \frac{2 R_0}{R} = \frac{845,2}{R},$$

womit die Gasgleichung selbst in die zur Berechnung des Molekulargewichts bequeme Form

$$p v = \frac{845,2}{\mu} T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

übergeht. Handelt es sich um Gasmischungen, so erhält man aus dieser Formel naturgemäfs nur ein scheinbares Molekulargewicht, ebenso aus (5a) bzw. (6) eine scheinbare mittlere Molekulargeschwindigkeit. Sind z. B. im Volumen V die Gewichtsmengen $G_1\ G_2 \cdots G_k$ verschiedener Gasarten mit den Gaskonstanten $R_1\ R_2 \cdots R_k$ bzw. den Molekulargewichten $\mu_1\ \mu_2 \cdots \mu_k$ vermischt, so erhält man zunächst die Partialdrucke derselben aus

$$p_1 V = G_1 R_1 T, \quad p_2 V = G_2 R_2 T, \quad \cdots \quad p_k V = G_k R_k T,$$

woraus sich durch Summierung mit Rücksicht auf das Daltonsche Gesetz Gl. (10) ergibt

$$p V = (G_1 R_1 + G_2 R_2 + \cdots + G_k R_k)\, T \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Aufserdem aber ist das Gesamtgewicht

$$G = G_1 + G_2 + \cdots + G_k \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Bedeutet nun R die resultierende Gaskonstante des Gemisches, so ist

$$p V = G R T$$

oder

$$R = \frac{G_1 R_1 + G_2 R_2 + \cdots + G_k R_k}{G_1 + G_2 + \cdots + G_k} \quad . \quad . \quad . \quad (13a)$$

Da von den in diesen Gleichungen eintretenden Gröfsen nur p, V, T und G der unmittelbaren Beobachtung am fertigen Gemisch zugänglich sind, so erkennt man, dafs aus den Eigenschaften derselben sich die Zusammensetzung bei bekannten Gaskonstanten nur berechnen läfst, wenn nicht mehr als zwei Bestandteile vorliegen. Umgekehrt bietet es natürlich keine Schwierigkeiten, bei bekannter Zusammensetzung und Kenntnis der einzelnen R die Gaskonstante des Gemisches aus (13a) festzustellen.

Als Beispiel wollen wir die **atmosphärische Luft** betrachten, deren Bestandteile Sauerstoff und Stickstoff sind. Auf die in neuerer Zeit in sehr geringen Mengen noch nachgewiesenen Anteile von Argon, Helium und anderer sog. Edelgase wollen wir hierbei keine weitere Rücksicht nehmen. Entnehmen wir dann die Gaskonstanten der Luft, des Sauerstoffes und des Stickstoffes unserer Tabelle I, setzen also in Gl. (13a)

$$R_1 = 26{,}472, \qquad R_2 = 30{,}131, \qquad R = 29{,}269,$$

so geht diese unter Voraussetzung einer Gesamtmenge von $G = 1$ kg des Gemisches über in

$$26{,}472 \cdot G_1 + 30{,}131\, G_2 = 29{,}269,$$

wozu noch (14), d. h.

$$G_1 + G_2 = 1$$

tritt. Daraus folgt aber

$$G_1 = 0{,}231 \text{ kg}, \qquad G_2 = 0{,}769 \text{ kg},$$

d. h. das Gemisch besteht aus 23,1 % Sauerstoff und 76,9 % Stickstoff. Die Zusammensetzung der Atmosphärenluft schwankt nun, sowohl von Ort zu Ort auf der Erdoberfläche, wie auch in vertikaler Richtung erfahrungsgemäfs so wenig, dafs wir mit diesen Ergebnissen überall rechnen dürfen, eine für technische Zwecke sehr wichtige Tatsache.

§ 3. Die Wärme.

Der Begriff der Wärme, spezifische Wärme. Wärmeeinheiten. Wärmemessung oder Kalorimetrie. Kalorimeter und Wasserwert derselben. Die Bewegung der Wärme: Leitung, Strahlung und Konvektion (Mischung). Richmannsche Mischungsregel. Entstehung von Wärme: Verbindungswärme, latente und fühlbare Wärme.

Mit dem schon in § 1 festgestellten Temperaturausgleich zwischen zwei miteinander in Berührung gebrachten Körpern von

anfänglich verschiedener Temperatur ist die Wechselwirkung derselben aufeinander indessen noch nicht erschöpft. Um dies zu erkennen, bringen wir ein Metallstück von G kg Gewicht, welches auf 0^0 vorher abgekühlt war, in eine gleich schwere Wassermenge von τ^0 und warten den Temperaturausgleich ab. Die alsdann beobachtete Ausgleichstemperatur τ'^0 wird nun durchaus nicht, wie man vielleicht erwarten könnte, in der Mitte zwischen 0^0 und τ^0, sondern erheblich näher an der ursprünglichen Wassertemperatur liegen, so daſs diese um viel weniger gefallen, als die Metalltemperatur gestiegen ist. Nehmen wir nun an, daſs bei einer derartigen Wechselwirkung irgendeine Gröſse sich derart ändert, daſs der eine Körper ebensoviel davon verliert, als der andere aufnimmt, so kann diese Gröſse nach der vorstehenden Erfahrungstatsache nicht mit der Temperatur identisch sein. Wir sind daher gezwungen, für dieselbe einen neuen Begriff, die sog. Wärme, einzuführen.

Wie diese von einem zum andern Körper bewegliche Wärme, über deren Wesen wir vor der Hand keine Voraussetzungen machen wollen, mit den Temperaturänderungen beider Körper ungefähr zusammenhängt, ergibt die Wiederholung des obigen Versuches mit verschiedenen anfänglichen Temperaturen des Wassers und des eingetauchten Metalls. Bezeichnen wir die Temperatursteigerung des Metallstückes mit $\varDelta\tau$, die Temperaturabnahme des Wassers mit $\varDelta\tau_0$, so zeigt sich, daſs diese beiden Werte unabhängig von den gewählten Anfangstemperaturen einander proportional bleiben, so daſs wir mit zwei Konstanten c und c_0 auch schreiben dürfen

$$c\varDelta\tau = c_0\varDelta\tau_0.$$

Benutzen wir weiterhin verschiedene Gewichtsmengen G des Metalls und G_0 des Wassers, so finden wir empirisch, daſs der Temperaturausgleich sich nach der Regel

$$Gc\varDelta\tau = G_0c_0\varDelta\tau_0 \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

vollzieht. Von den in dieser Gleichung vorkommenden Gröſsen sind G, $\varDelta\tau$, G_0, $\varDelta\tau_0$ direkt meſsbar, während das Verhältnis der Konstanten $c : c_0$ sich daraus bestimmt bzw. eine derselben willkürlich angenommen werden kann. Benutzen wir schlieſslich ein anderes Metall, und zwar von G_1 kg Gewicht, so beobachten

wir andere Temperaturänderungen $\Delta \tau_1$ und $\Delta \tau_0'$, welche indessen mit einer neuen Konstanten c_1 wiederum in die Beziehung

$$G_1 c_1 \Delta \tau_1 = G_0 c_0 \Delta \tau_0'$$

gebracht werden können. Die durch diese Produkte dargestellte Gröfse ist es nun, welche wir als Wärme bezeichnen, während das im allgemeinen für jeden Körper verschiedene Verhältnis $c : c_0$, worin c_0 eine dem Wasser zugeordnete willkürlich gleich 1 gesetzte Konstante darstellt, die spezifische Wärme des Körpers heifst. Bedeutet demnach c z. B. die spezifische Wärme des Quecksilbers vom Gewichte G in einem Thermometer, so hat dasselbe bei seiner Erwärmung von τ_1 auf τ_2 Grad, welche direkt durch die Volumzunahme gemessen werden kann, die Wärmemenge

$$Q = Gc\,(\tau_2 - \tau_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

aufgenommen. Als Einheit der Wärmemenge bezeichnet man nach dieser Definition die zur Erwärmung der Gewichtseinheit Wasser, für welches wir ja schon $c = 1$ setzten, um 1 Grad nötige Wärme und nennt dieselbe wohl auch eine Kalorie. Da man nun in der Physik als Gewichtseinheit das Gramm, in der Technik dagegen das Kilogramm benutzt, so spricht man wohl auch von kleinen oder Grammkalorien, im Gegensatze zu grofsen oder Kilogrammkalorien. Für die letzteren hat sich allerdings in letzter Zeit die Benennung Wärmeeinheit (*WE*) eingebürgert, von der wir in der Folge ausschliefslich Gebrauch machen wollen. Später werden wir noch erkennen, dafs es nicht ganz gleichgültig ist, von welcher Ausgangstemperatur die Erwärmung des als Vergleichskörper benutzten Wassers um 1^0 vor sich geht, oder mit andern Worten, dafs die spezifische Wärme des Wassers von seiner Temperatur selbst, wenn auch nur in geringem Mafs, abhängig ist. Deshalb hat man sich vor allem aus praktischen Erwägungen dahin geeinigt, als normale Wärmeeinheit diejenige Wärmemenge zu benutzen, welche zur Temperaturerhöhung reinen Wassers von $+ 14{,}5^0$ auf $+ 15{,}5^0$ bei atmosphärischem Drucke nötig ist.

Ändert sich die Temperatur eines Körpers, die wir naturgemäfs immer allen Teilen desselben gemeinsam annehmen müssen, nur unendlich wenig, so entspricht dem auch nur eine

unendlich kleine Wärmemenge, so dafs wir, da das Körpergewicht hierbei konstant bleibt, auch statt (2)

$$\frac{1}{G}\frac{dQ}{d\tau} = c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

schreiben und den auf die Gewichtseinheit des Körpers bezogenen Differentialquotienten der Wärme nach der Temperatur als spezifische Wärme bezeichnen dürfen.

Mit den vorstehenden einfachen Formeln sind zugleich die Grundlagen der Lehre von der Wärmemessung, der sog. Kalorimetrie gegeben, welche stets, sei es direkt oder indirekt, auf die Temperaturänderung einer bestimmten Wassermenge durch Zufuhr oder Entziehung der zu messenden Wärmemenge hinausläuft. Kennt man dann die Temperaturänderung und das Gewicht desjenigen Körpers, welchem die so gemessene Wärme entzogen oder zugeführt wird, so ergibt sich aus Gl. (2) sofort die spezifische Wärme des Körpers, deren Bestimmung in der Tat eine der Hauptaufgaben der Kalorimetrie bildet. Erhält man nun für die spezifische Wärme bei verschiedenen Temperaturintervallen andere Werte, so ist sie mit der Temperatur selbst veränderlich und die verschiedenen Messungsresultate stellen lediglich Mittelwerte der spezifischen Wärme, sog. mittlere spezifische Wärmen c_m dar, deren jeder ein bestimmtes Temperaturintervall $\tau_2 - \tau_1$ zugeordnet ist. Ist das Temperaturintervall nur klein, so kann man in erster Annäherung den so

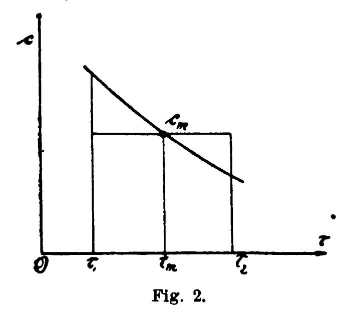


Fig. 2.

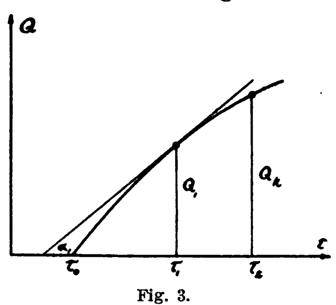


Fig. 3.

festgestellten Wert c_m der Mitteltemperatur $\frac{\tau_2 + \tau_1}{2}$ zuordnen. Vereinigt man dann, was sich bei derartigen Versuchen immer empfiehlt, in Fig. 2 die so gefundenen c_m als Ordinaten mit den

zugehörigen τ_m als Abszissen, so bilden die Endpunkte der c_m eine Kurve, deren mittlere Höhen in den Messungsintervallen wieder mit c_m übereinstimmen müssten. Hierin liegt zugleich eine Kontrolle dieses Näherungsverfahrens.

Eine andere Methode der Bestimmung der spezifischen Wärme bei verschiedenen Temperaturen beruht in der Ermittlung der Wärmemengen $Q_1, Q_2 \ldots Q_k$, welche zur Temperaturerhöhung des Untersuchungskörpers von einer Anfangstemperatur τ_0 bis auf $\tau_1, \tau_2 \ldots \tau_k$ zuzuführen sind. Auch hier ergeben die zusammengehörigen Werte ein Diagramm, Fig. 3, aus dem man durch die Tangentenwinkel α mit der τ-Achse direkt die spezifische Wärme nach (3) erhält.

Die Bestimmung der Wärmemenge Q kann nun ebenfalls auf verschiedene Weise erfolgen, je nachdem der Körper, an dem die Messung erfolgen soll, in begrenzter Menge vorliegt oder aber sich in stationärer Bewegung befindet. Im ersteren Fall besteht das zur Messung dienende Kalorimeter in seiner Grundform aus einem mit Wasser gefüllten Metallgefäfs, in welches man den Körper, wenn er fest und in Wasser unlöslich ist, unmittelbar eintaucht. An der Temperaturänderung des Wassers nimmt naturgemäfs auch das Kalorimetergefäfs, wenn auch vielleicht nicht in vollem Umfange teil; aufserdem darf nicht übersehen werden, dafs bei höheren oder niederen Wassertemperaturen gegenüber der umgebenden Luft auch an diese Wärme abgegeben bzw. von derselben durch das Kalorimeter aufgenommen wird, da die Herstellung einer vollkommen wärmeundurchlässigen (adiathermanen) Wandung, welche man für theoretische Überlegungen gelegentlich voraussetzt, sich praktisch undurchführbar erwiesen hat. Den Einflufs der Umgebung kann man nun dadurch auf ein sehr geringes Mafs zurückführen, dafs man die mittlere Wassertemperatur im Kalorimeter so nahe wie möglich der Lufttemperatur in der Umgebung angleicht bzw. es so einrichtet, dafs die Temperaturänderung des Wassers zur Hälfte über, zur andern Hälfte unter der Lufttemperatur liegt. Schwieriger scheint die Eliminierung des Einflusses des Kalorimetergefäfses zu sein. Man hilft sich indessen hier mit der Einbringung eines Körpers von genau bekannter spezifischer Wärme, z. B. einer gewissen Wassermenge, und erhält nach dem Temperaturausgleich eine

Temperaturänderung $\Delta\tau_0$ im Kalorimeter, welches schon mit der normalen Wassermenge von der dem Hauptversuch entsprechenden Temperatur gefüllt ist. Bedeutet nun Q_0 die durch Einbringen des erwähnten Körpers zugeführte Wärme, so setzt man

$$Q_0 = W \Delta\tau_0 \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

und nennt die neue Konstante W den Wasserwert des Kalorimeters, der dann auch bei weiterer Verwendung des Apparates mit der Temperaturänderung multipliziert die zu messenden Wärmemengen ergibt. Auch bei diesem Zusatzversuch ist auf die Übereinstimmung der mittleren Wassertemperatur im Kalorimeter mit der Mitteltemperatur der Umgebung zu achten, um den Einfluſs derselben zu eliminieren. Der hier eingeführte Wasserwert ist natürlich nichts anderes als das Produkt aus dem Gewicht G des gefüllten Kalorimeters mit der spezifischen Wärme c dessselben als Ganzes genommen.

Wesentlich einfacher gestaltet sich die Messung der Wärmeabgabe oder Aufnahme stationär bewegter Flüssigkeiten, wie sie in der Technik häufig vorkommt. Es handelt sich dabei meist um Wasser- oder Salzlösungen, deren Temperaturen nur von Ort zu Ort variieren, an jeder Stelle dagegen nur sehr geringen zeitlichen Schwankungen unterworfen sind. Da auch die Gefäſstemperaturen infolgedessen nahezu konstant bleiben, so braucht deren Wasserwert nur ganz ausnahmsweise in Betracht gezogen zu werden, während der Einfluſs der Umgebung gewöhnlich durch einen Zusatzversuch nach ausgeschalteter Wärmezu- oder -abfuhr bei der dem Hauptversuch entsprechenden Mitteltemperatur der zirkulierenden Flüssigkeit bestimmt wird. In Fig. 4 ist ein Kalorimeter dieser Art schematisch dargestellt; es besteht im wesentlichen aus zwei ineinander gesteckten Rohren. Das Innere wird von der Flüssigkeit durchströmt, deren Wärmeabgabe man zwischen den Temperaturen τ_1 und τ_2 messen will, während die Temperatur des im

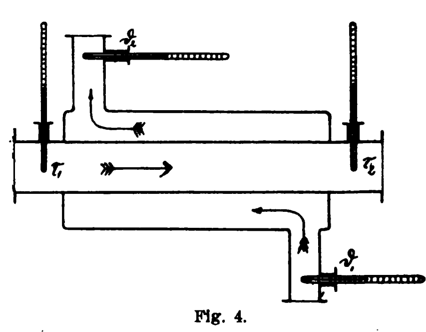


Fig. 4.

äufseren Rohre zirkulierenden Wassers von ϑ_1 in ϑ_2 übergeht. Bewegen sich beide Flüssigkeiten in gleichem Sinne, so spricht man von einem Parallelstrom und nennt die Vorrichtung einen Parallelstromapparat, bei entgegengesetztem Sinne dagegen von einem Gegenstrom und einem Gegenstromapparat, während die Wandung des inneren Rohres, welche den Wärmeübergang vermittelt, als Heizfläche bezeichnet wird.

Fassen wir nun die bisher gewonnenen Erfahrungen über die Wärme zusammen, so erkennen wir, dafs der schon im ersten Paragraphen besprochene Temperaturausgleich mit einer Verteilung der Wärme auf mehrere miteinander in Berührung stehende Körper identisch ist, oder dafs die Wärme das Bestreben zeigt, von einem höher temperierten Körper so lange nach einem solchen von niederer Temperatur sich zu bewegen, als zwischen beiden noch eine Temperaturdifferenz besteht. Den ganzen Vorgang, der sich auch zwischen verschieden temperierten Teilen ein- und desselben Körpers abspielt, bezeichnen wir als Wärmeleitung, den ihr zugrunde liegenden Temperaturunterschied als das Temperaturgefälle.

Trennen wir nun einen wärmeren Körper durch ein Vakuum von einem anderen niederer temperierten, so beobachten wir doch an dem ersteren eine Temperaturabnahme, am zweiten dagegen eine Temperatursteigerung solange, bis der Ausgleich eingetreten ist, so dafs zweifellos auch durch das Vakuum ein Wärmeübergang stattgefunden hat. Wir nennen diese scheinbar unvermittelte Abwanderung der Wärme von einem höher temperierten Körper zu einem von niederer Temperatur Wärmestrahlung.

Mischen wir z. B. zwei Flüssigkeiten von anfänglich verschiedener Temperatur miteinander, so tritt zu der Wärmeleitung an den Berührungsstellen noch eine Bewegung der wärmeführenden bezw. aufnehmenden Flüssigkeitsteile hinzu, welche den Temperaturausgleich erfahrungsgemäfs beschleunigt. Dieser an die Bewegung von Körpern gebundene Transport von Wärme spielt in der Natur und Technik ebenfalls eine grofse Rolle und wird als Konvektion bezeichnet.

Für das Endergebnis des Temperaturausgleiches sind diese Bewegungsformen der Wärme ganz gleichgültig. Man gelangt zu demselben am bequemsten durch die Überlegung, dafs alle

miteinander in Austausch tretenden Körper, auf eine und dieselbe Temperatur gebracht, keinen Anlafs zu Temperaturänderungen bzw. Wärmeübergängen zeigen. Nennen wir diese Temperatur τ_0, so ist, um einen Körper vom Gewichte G_1 und der spezifischen Wärme c_1 auf τ_1 zu erwärmen, eine Wärmemenge $Q_1 = G_1 c_1 (\tau_1 - \tau_0)$ nötig. Ebenso erhält man für die Erwärmung eines Körpers G_2 mit der spezifischen Wärme c_2 auf $\tau_2{}^0$ die Wärme $Q_2 = G_2 c_2 (\tau_2 - \tau_0)$ und schliefslich für den k-ten Körper $Q_k = G_k c_k (\tau_k - \tau_0)$. Das Ergebnis des Temperaturausgleiches erhält man aber auch, wenn man alle Körper gleichzeitig von $\tau_0{}^0$ auf die Ausgleichstemperatur τ bringt, wozu die Wärme

$$Q = (G_1 c_1 + G_2 c_2 + \cdots + G_k c_k)(\tau - \tau_0)$$

zuzuführen ist. Da nun während des Ausgleiches der Körper untereinander keine Wärme von aufsen eingedrungen bzw. nach dort abgegeben worden ist, so mufs

$$Q = Q_1 + Q_2 + \cdots + Q_k$$

sein, woraus unter Wegfall der Glieder mit der angenommenen Anfangstemperatur τ_0 die sogenannte Mischungsgleichung

$$(G_1 c_1 + G_2 c_2 + \cdots + G_k c_k)\,\tau = (G_1 c_1 \tau_1 + G_2 c_2 \tau_2 + \cdots + G_k c_k \tau_k) \quad (5)$$

folgt, welche auch kürzer in der Form

$$\tau \Sigma G c = \Sigma G c \tau \quad \text{. . . . .} \quad (5\text{a})$$

geschrieben werden kann und nach ihrem Entdecker Richmann (1750) die Richmannsche Regel heifst. Sie fällt besonders auf durch ihre Analogie mit dem Schwerpunktsatze der Mechanik, in den sie übergeht, wenn man die Wasserwerte $G c$ durch die Massen und die Temperaturen τ durch die Abstände von irgend einer Ebene vertauscht. Den statischen Momenten entsprechen hiernach die Wärmemengen, welche die einzelnen Körper mehr enthalten als bei der Temperatur von 0^0. Dieselben sind indessen nicht etwa mit dem gesamten Wärmeinhalt der einzelnen Körper zu verwechseln, den wir schon wegen der Unmöglichkeit der Ausdehnung unserer Beobachtungen bis zum absoluten Nullpunkt und der darin liegenden Unsicherheit über das Verhalten der spezifischen Wärme in dessen Nähe gar nicht feststellen können.

Dafs für den Wärmeinhalt eines Körpers seine augenblickliche Temperatur im allgemeinen wenigstens nicht allein mafsgebend

ist, ergibt sich sofort, wenn wir die scheinbare Entstehung der Wärme ins Auge fassen, deren Übertragung bzw. Bewegung von einer Stelle zur andern wir bisher nur betrachtet haben. Zu diesem Zwecke denken wir uns in einem starkwandigen wärmedichten Gefäſse z. B. ein Gemisch aus zwei Volumenteilen Wasserstoff und einem Volumen Sauerstoff (sog. Knallgas) von gleichem Druck und derselben Temperatur, etwa Atmosphärendruck und 100°, eingeschlossen, und bringen dasselbe zur Entzündung, wobei, wie wir schon im vorigen Paragraphen gesehen haben, Wasserdampf entsteht. Da derselbe nun nach der Verbrennung eine sehr hohe Temperatur besitzt, ohne daſs von auſsen Wärme zugeleitet wurde, so muſste die durch die Temperaturzunahme angezeigte Wärme schon vorher in den Bestandteilen der Verbindung enthalten sein, so daſs sie durch den chemischen Vorgang bloſs befreit zu werden brauchte. Kühlen wir darauf den entstandenen Wasserdampf durch Entziehung dieser sog. Verbrennungs- oder Verbindungswärme wieder auf die Anfangstemperatur ab, so haben wir seinen Wärmeinhalt offenbar vermindert und erkennen mithin, daſs der Wärmeinhalt des Wasserdampfes erheblich kleiner ist als derjenige seiner beiden Bestandteile bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, ein Satz, der für alle chemischen Verbindungen, welche unter Wärmeentwicklung vor sich gehen, gelten muſs.

Wir gehen nun noch einen Schritt weiter und leiten den soeben gebildeten und wieder auf 100° abgekühlten Wasserdampf, dessen Menge gerade 1 kg betragen möge, in ein mit Wasser von 0° gefülltes Gefäſs. Dabei beobachten wir, daſs sich die darin befindliche Wassermenge um 1 kg vermehrt, d. h. daſs der Wasserdampf sich verflüssigt und mit dem vorhandenen Wasser vermischt hat. Ausserdem aber zeigt sich, daſs die ursprüngliche Wassertemperatur beträchtlich gestiegen ist, d. h. daſs durch die Verflüssigung (Kondensation) des Dampfes wiederum Wärme entstanden bzw. frei geworden ist, die wir als Verflüssigungs- oder Kondensationswärme bezeichnen dürfen. Wir können es nun durch geeignete Wahl der vorhandenen Wassermenge (ca. 6 kg) so einrichten, daſs die zuletzt vorhandene Gesamtmasse dieselbe Temperatur von 100° besitzt, welche vor der Verflüssigung der Wasserdampf und

vor dessen Bildung der Wasserstoff und Sauerstoff hatten. Daraus folgt aber, dafs das flüssige Wasser wiederum einen geringeren Wärmeinhalt besitzt als der Dampf bei gleichem Druck und derselben Temperatur, ein Satz, der ebenfalls für alle Flüssigkeiten gelten mufs.

Zwischen den beiden hier geschilderten Vorgängen besteht indessen ein fundamentaler Unterschied. Im ersten Falle der chemischen Verbindung entstand nämlich aus zwei unabhängig voneinander bestehenden Körpern ein neuer mit ganz anderen physikalischen Eigenschaften, die vor allem in der Zustandsgleichung, d. i. dem Zusammenhang zwischen Druck, Volumen und Temperatur zum Ausdrucke gelangen. Im zweiten Falle dagegen haben wir nur eine Zustandsänderung ein und desselben Körpers, des Wassers, vor uns, welches aus der Dampfform in die flüssige überging. Solche Änderungen bezeichnen wir als solche des Aggregatzustandes, im Gegensatze zu Änderungenin der chemischen Konstitution. Die Moleküle eines und desselben Körpers in verschiedenen Aggregatzuständen haben nämlich durchgehends dieselbe relative Zusammensetzung und sind nur in verschiedener Weise durch Kräfte aneinander gekettet. Dafs solche Kräfte in der Tat vorhanden sind, läfst sich aus den Erscheinungen der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten (den Kapillarerscheinungen) mit voller Strenge ableiten. Im gas- oder dampfförmigen Zustande ist der gegenseitige Einflufs der Moleküle so gering, dafs wir im letzten Paragraphen davon angenähert ganz absehen konnten, im flüssigen sind dagegen die zwischen ihnen wirkenden Kräfte infolge der grofsen Nähe der Moleküle aneinander schon so grofs, dafs eine Trennung eines derselben von der Gesamtmasse in der Regel nicht mehr eintritt, wenn auch noch eine weitgehende Beweglichkeit aneinander vorhanden ist, so dafs den Flüssigkeiten auch ohne allseitige Begrenzung ein bestimmtes Volumen zukommt. In festen Körpern schliefslich müssen wir uns die Moleküle an ganz bestimmten Lagen derart geknüpft denken, dafs sie um dieselben nur eng begrenzte Schwingungen, welche das Temperaturgefühl bei der Berührung hervorrufen, vollziehen können. Beim Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand beobachten wir demnach wiederum ein Freiwerden von Wärme, die sog. Erstarrungswärme, welche allerdings immer erheblich geringer

ausfällt als die Verdampfungswärme unter sonst gleichen Umständen. Wir erklären uns das Auftreten derartiger, vorher verborgener oder latenter Wärmen (so genannt im Gegensatz zu der durch Temperaturänderung fühlbaren Wärme) durch die von den Molekularkräften bei der Zusammenballung geleisteten Arbeit, welche nach den Gesetzen der Mechanik nicht verschwinden kann und ziehen daraus den weiteren Schlufs, dafs zwischen der Arbeit und der Wärme überhaupt Wechselbeziehungen bestehen, deren Feststellung eine der Grundlagen der Wärmetheorie überhaupt bildet.

§ 4. Das mechanische Wärmeäquivalent.

Umwandlung von Arbeit in Wärme: Messungen von Joule und Hirn. Das Wärmeäquivalent. Atom- und Molekularwärmen fester Körper. Äufsere Arbeit. Spezifische Wärme bei konstantem Druck und konstantem Volumen.

Die am Schlusse des letzten Paragraphen ausgesprochene Vermutung einer festen Wechselbeziehung zwischen Wärme und mechanischer Arbeit, auf die wir durch die kinetische Molekulartheorie ergänzt durch die Kräftewirkungen zwischen den Molekülen selbst geführt wurden, gewinnt eine noch gröfsere Wahrscheinlichkeit durch die Tatsache, dafs wir in der Tat durch blofsen Arbeitsaufwand an Körpern, z. B. durch Reibung derselben aneinander, ihre Temperatur erheblich zu steigern imstande sind, oder mit anderen Worten, durch Vernichtung von mechanischer Arbeit Wärme erzeugen können. Dieser Satz wurde zuerst von Rumford (1798), der die Wärmeentwicklung beim Bohren von Kanonenrohren feststellte, erkannt und zur Bekämpfung der damals vorherrschenden Auffassung der Wärme als eines Fluidums benutzt.

Im vergangenen Jahrhundert ist dieser Gedankengang Rumfords mehrfach wieder aufgegriffen und zur Ermittlung der Beziehung zwischen der vernichteten Arbeit und der dadurch entstandenen Wärme verwendet worden. Joule, dem wir nach dieser Richtung die ersten genauen Versuche verdanken, drückte (1850) durch ein am Hebelarm AB (Fig. 5) befindliches Gewicht P die eine rotierende, gufseiserne Scheibe S gegen eine andere S_1 im Gefäfse Q, welches mit Quecksilber gefüllt war, fest angebrachte. Aus der Temperaturerhöhung des Quecksilbers

bestimmte er die frei gewordene Wärme, während sich die verrichtete Arbeit aus der Fallhöhe des Gewichtes G ergab, welches die Spindel der Scheibe S in Umdrehung versetzte. Er fand aus zwei Reihen derartiger Versuche, daſs einer Wärmeeinheit immer ein Arbeitsaufwand von 425,12 bzw. 426,29 mkg entsprach.

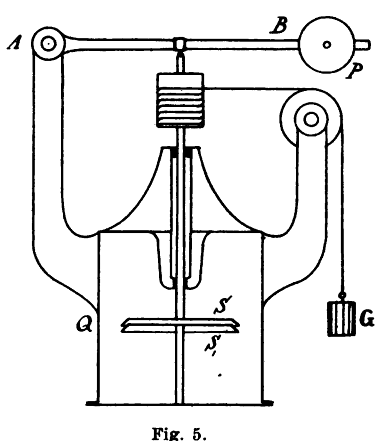


Fig. 5.

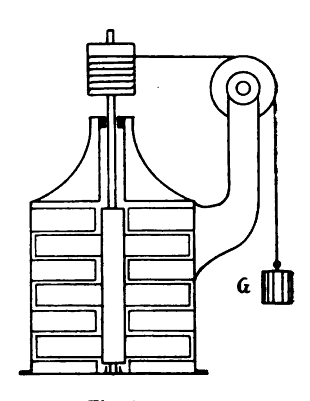


Fig. 6.

Eine andere Versuchsreihe führte Joule mit einem in Wasser rotierenden Flügelrade durch, dessen Flügel so an den Vorsprüngen der Gefäſswand vorbeiglitten, daſs nur enge Zwischenräume übrig blieben (Fig. 6). Das Wasser wurde hierbei in heftige Bewegungen versetzt, welche durch den Stoſs immer wieder vernichtet wurden und so so zu einer erheblichen Wärmeentwicklung führten, die, wie oben aus der Temperaturerhöhung ermittelt wurde, während sich die mechanische Arbeit wieder aus der Fallhöhe des Treibgewichtes G ergab. Auf diese Weise hatte Joule (1843) nahezu denselben Wert gefunden, wie oben für die einer Wärmeeinheit entsprechende Arbeit, nämlich 423,55 mkg, während Versuche, bei denen Wasser durch Kapillarröhren

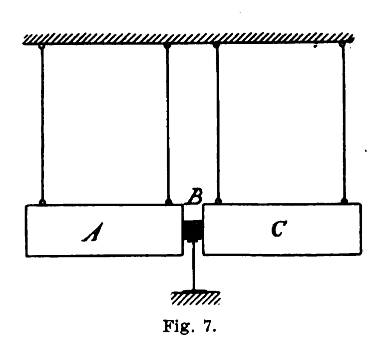


Fig. 7.

gepreſst wurde, 422,45 mkg ergaben. Einen neuen Weg schlug Hirn (1858) ein, der die beim Stoſse vernichtete Arbeit kalorimetrisch bestimmte. Er hing an Seilen (Fig. 7) einen schweren Steinbalken A und einen eisernen Zylinder C so auf, daſs sie in der Ruhelage ein zwischen ihnen befindliches Bleistück B gerade berührten. Alsdann lenkte er den Eisenzylinder aus der Ruhelage aus und überlieſs ihn sich selbst, so daſs er mit groſser Gewalt auf das vom Steinbalken unterstützte Bleistück stoſsen muſste. Nach dem nicht vollkommen unelastischen Stoſse prallte nun einerseits der Zylinder C zurück und erhob sich wieder auf eine bestimmte Höhe, anderseits aber wurde auch der Steinbalken aus seiner Ruhelage ausgelenkt. Durch Messung der ersten Auslenkung von C und der beiden gröſsten Ausschläge beider Zylinder nach dem Stoſse ergibt sich mit den bekannten Gewichten derselben sofort die geleistete Arbeit, während die Erwärmung des Bleistückes kalorimetrisch gemessen wurde. Aus sechs derartigen Versuchen erhielt Hirn den Arbeitswert von 425 mkg für eine Wärmeeinheit.

Auch in den folgenden Jahrzehnten wurden zahlreiche Bestimmungen dieser Zahl vorgenommen, und zwar zum Teil nach ganz anderen Methoden, auf die wir in der Folge noch zurückkommen werden. An dieser Stelle genügt es, daſs sie innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen ausnahmslos die älteren Werte bestätigten und vor allem die Unabhängigkeit des Arbeitswertes der Wärmeeinheit von der Art der Arbeitsleistung ergaben. Wir dürfen darum den Satz aussprechen, daſs allgemein durch Vernichtung von ca. 424 mkg mechanischer Arbeit eine Wärmeeinheit entsteht, und bezeichnen das konstante Verhältnis der Arbeitseinheit zur Wärmeeinheit,

$$A = \frac{1}{424} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

als das mechanische Wärmeäquivalent.

Nach den Schluſsbemerkungen des letzten Paragraphen, welche schon klar auf eine rein mechanische Deutung des Wärmebegriffs hinzielten, kann dieses Resultat kaum noch überraschen, da es ja nichts anderes aussagt, als die Umwandlung von potentieller oder kinetischer Energie ganzer Körper in potentielle oder kinetische Energie der Moleküle, welche der

bekannten Energieformel der Mechanik (auch die Gleichung der lebendigen Kraft genannt) unterworfen ist. Dabei entspricht die Vermehrung der kinetischen Molekularenergie der Temperaturerhöhung, diejenige der potentiellen Energie der Moleküle, d. h. der zur Überwindung von Molekularkräften nötigen Arbeit, der latenten Wärme, welche wir ebenfalls am Schlusse des letzten Paragraphen kennen gelernt haben.

Wir sehen zunächst von dieser Erscheinung ab und fassen nur die fühlbare Wärme hier ins Auge. Während dieselbe sich bei Gasen in einer Erhöhung der mittleren Molekulargeschwindigkeit äufserte, ist dies bei festen Körpern, deren Moleküle wir als relativ ruhend anzusehen haben, nicht mehr möglich. Es bleibt demnach nur übrig, den Atomen innerhalb der Moleküle eine gewisse Bewegungsfreiheit einzuräumen, so dafs die mittlere Änderung der kinetischen Atomenergie hier ein Mafs für die Temperatur abgeben mufs.

Soll nun im Verlaufe bestimmter Zeiträume die Temperatur der Einzelbestandteile der Moleküle, d. h. der Atome sich nicht ändern, so mufs die mittlere kinetische Energie aller Atome für dieselbe Temperatur den gleichen Wert besitzen, so dafs wir für eine Temperaturänderung $\tau_2 - \tau_1$, welcher eine Änderung der mittleren Geschwindigkeitsquadrate um $[w_2'^2] - [w_1'^2]$ entsprechen möge, mit der Masse m' eines Atoms und einer Konstanten a schreiben dürfen

$$\tau_2 - \tau_1 = \frac{m'}{a} \frac{[w_2'^2] - [w_1'^2]}{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Für ein anderes Atom mit der Masse m'' hätte man ganz analog

$$\tau_2 - \tau_1 = \frac{m''}{a} \frac{[w_2''^2] - [w_1''^2]}{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2a)$$

usw. Besteht nun ein fester Körper nur aus Atomen eines chemischen Elementes, so hat man, wenn n' die Gesamtzahl der Atome und $G' = n' m' g$ das Gewicht des Körpers bedeutet, mit der spezifischen Wärme c' die zur Temperaturänderung nötige Wärmemenge

$$Q = G' c' (\tau_2 - \tau_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Weiterhin ist aber auch nach unserer Annahme des Wegfalls jeder latenten Wärme

$$Q = A n' m' \frac{[w_2'^2] - (w_1'^2]}{2} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Durch Verbindung der letzten beiden Formeln ergibt sich sodann mit Rücksicht auf (2)

$$c' m' g = A a \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5),$$

worin man das Produkt des Atomgewichts des Körpers mit seiner spezifischen Wärme kurz als die Atomwärme bezeichnet. Nach Gl. (5) hat aber die Atomwärme aller festen chemischen Elemente ein und denselben Wert, ein Satz, den die Franzosen Dulong und Petit schon 1819 auf empirischen Wege gefunden haben. In Tabelle II sind diese Atomwärmen für eine Anzahl chemischer Elemente in festem Zustande zusammengestellt, welche eine befriedigende Übereinstimmung zeigen. Die Abweichungen dürfen wohl auf die ziemlich unsicheren Angaben über die spezifische Wärme zurückzuführen sein; andere Elemente, vor allem Kohlenstoff und Bor lassen sich dagegen so wenig dem Dulong-Petitschen Gesetz anpassen, dafs demselben bzw. den ihm zugrunde liegenden Voraussetzungen Gl. (2) und (4) keine absolute Gültigkeit zugesprochen werden darf. Wahrscheinlich spielen die in unserer Betrachtung vernachlässigten Änderungen der potentiellen Molekularenergie, wenigstens bei den nicht in die Tabelle passenden Elementen eine erhebliche Rolle, ohne dafs wir indessen hierüber etwas Sicheres auszusagen vermöchten.

Tabelle II. (Atomwärmen.)

Körperbezeichnung	Atomgewicht	Spez. Wärme	Atomwärme
Wismuth (*Bi*)	210	0,0288	6,048
Blei (*Pb*)	207	0,0293	6,064
Platin (*Pt*)	197	0,0314	6,198
Zinn (*Sn*)	118	0,0514	6,064
Silber (*Ag*)	108	0,0557	6,014
Zink (*Zn*)	65	0,0927	6,044
Kupfer (*Cu*)	63	0,0949	6,016
Nickel (*Ni*)	59	0,1035	6,084
Eisen (*Fe*)	56	0,1100	6,160
Schwefel (*S*)	32	0,1880	6,016



Geben wir indessen zunächst noch die Gültigkeit des Dulong-Petitschen Satzes zu, so läfst sich derselbe leicht auch auf feste chemische Verbindungen ausdehnen. Enthält nämlich ein Molekül derselben n' Atome von der Masse m' eines Elementes, n'' Atome von der Masse m'' eines anderen usw., sind ferner c', c'' usw. die spezifischen Wärmen dieser Elemente, so hat man für die Erwärmung des ganzen Moleküls, wenn wieder die latente Wärme aufser Betracht bleibt

$$Q = (n'm'c' + n''m''c'' + \ldots)\, g\,(\tau_2 - \tau_1) \quad . \quad . \quad (6)$$

Anderseits ist aber auch, unter c die spezifische Wärme der Verbindung verstanden,

$$Q = (n'm' + n''m'' + \ldots .)\, c g\,(\tau_2 - \tau_1) \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

worin

$$g\,(n'm' + n''m'' + \ldots) = g\,\Sigma nm \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

das Molekulargewicht bedeutet. Aus der Verbindung von (6) und (7) folgt aber mit (8)

$$c\,\Sigma nm = \Sigma nmc \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

d. h. die Molekularwärme einer festen Verbindung ist die Summe der Atomwärmen ihrer Elemente. In dieser Allgemeinheit wurde der Satz zuerst von Regnault (1844) ausgesprochen, nachdem schon 1831 Franz Neumann die Gleichheit der Molekularwärme ähnlich zusammengesetzter fester Verbindungen bemerkt hatte. Da innerhalb der Moleküle von Verbindungen ebenfalls Änderungen der potentiellen Energie mit der Erwärmung verbunden sein können, so sind auch bei ihnen Abweichungen von dem Regnaultschen Gesetze zu erwarten, was die Erfahrung in der Tat bestätigt hat.

Bei den zuletzt behandelten Vorgängen haben wir überdies stillschweigend vorausgesetzt, dafs die Wärmezufuhr nicht zu einer Arbeitsleistung Anlafs bietet, deren Äquivalent dann offenbar von der auf den betrachteten Körper entfallenden Wärmemenge in Abzug zu bringen wäre. Eine solche Arbeitsleistung findet nun streng genommen bei allen Erwärmungsvorgängen statt, wenn wir sie nicht durch besondere Mafsregeln unterdrücken. Wir brauchen uns dabei nur an die unserer Temperaturmessung zugrunde liegende Volumenvergröfserung der Körper bei der Temperaturerhöhung zu erinnern und zu beachten, dafs diese Volumänderung im allgemeinen unter Überwindung

eines allseitig auf der Körperoberfläche lastenden Flächendruckes p erfolgt. Bezeichnen wir das Oberflächenelement mit dF, die Verschiebung dieses Elementes in der normalen Richtung mit dn, so ist die Volumänderung

$$dV = dF\, dn$$

und die dabei geleistete Arbeit

$$dL = p dF \cdot dn = p dV \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (10),$$

folglich bei einer Gesamtänderung des Volumens von V_1 auf V_2

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (11)$$

mit einem Wärmeäquivalente

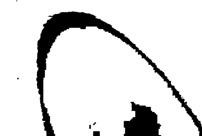
$$AL = A \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (11a)$$

Bleibt der äufsere Druck p während der Volumänderung konstant, so kann die Integration von (11a) sofort ausgeführt werden und führt auf

$$L = p\,(V_2 - V_1) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (11b)$$

Da nun die Ausdehnungskoeffizienten sowohl der festen Körper, wie auch der meisten Flüssigkeiten sehr klein sind, so fällt auch die der Volumänderung entsprechende Arbeit bei diesen Körpern so gering aus, dafs ihr Äquivalent gegen die zur Temperaturerhöhung nötige Wärmezufuhr fast verschwindet und deshalb praktisch gänzlich vernachläfsigt werden darf. Bei Gasen dagegen wäre dies Verfahren angesichts ihrer sehr bedeutenden Volumänderungen durchaus unzulässig, so dafs wir für diese Körper die nach aufsen abgegebene Arbeit bzw. deren Äquivalent bei einer Zustandsänderung ausdrücklich in unsere Betrachtung einschliefsen müssen. Dieselbe fällt nur dann weg, wenn wir das Gas bei der Erwärmung durch eine starre Hülle an jeder Volumänderung hindern. Gilt für das Gas weiterhin das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz, welches nach unserer kinetischen Auffassung der Wärme eine Einwirkung der Moleküle aufeinander ausschliefst, so kann durch die Temperaturerhöhung nur die kinetische Molekularenergie vergröfsert werden, und wir dürfen, unter c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen verstanden, für G kg des Gases

$$dQ = Gc_v\, d\tau \quad \text{bzw.} \quad Q = Gc_v\,(\tau_2 - \tau_1),$$



sowie nach der auch hierfür gültigen Gleichung (5) mit einer auf die Molekularmasse reduzierten Konstanten m_0 setzen:

$$c_v = \frac{A}{g} \frac{m_0}{m} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (12)$$

Findet dagegen die Zustandsänderung bei konstantem Drucke statt, so erhalten wir aufser der Temperaturerhöhung noch die äufsere Arbeit L, so dafs wir für n Moleküle

$$Q = A n m \frac{[w_2^2] - [w_1^2]}{2} + A L$$

oder auch

$$Q = G c_v (\tau_2 - \tau_1) + A p (V_2 - V_1)$$

schreiben müssen. Nnn ist aber nach dem idealen Gasgesetz

$$p (V_2 - V_1) = G R (T_2 - T_1) = G R (\tau_2 - \tau_1),$$

folglich gilt für die Zustandsänderung bei konstantem Drucke

$$Q = G (c_v + A R) (\tau_2 - \tau_1),$$

und wir dürfen die neue Konstante

$$c_v + A R = c_p \quad \ldots \ldots \ldots \quad (13)$$

als die spezifische Wärme bei konstantem Drucke ansprechen. Aus Gl. (12) und (13) folgt alsdann, dafs die Produkte der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen bzw. bei konstantem Drucke mit dem Molekulargewicht μ für alle Gase dieselben Werte besitzen, oder auch, dafs die spezifischen Wärmen aller Gase pro Volumeinheit bei 0° und 760 mm Druck dieselben Werte besitzen. Es ist dies natürlich nichts anderes als die Ausdehnung des Dulong-Petitschen Satzes auf ideale Gase. In Tabelle III sind die entsprechenden Werte der in Tabelle I aufgeführten Gase so zusammengestellt, dafs man dieses Gesetz für zweiatomige Gase mit der Erfahrung sofort vergleichen kann.

Tabelle III (Spezifische Wärme von Gasen.)

Gasart	Molekulargewicht μ	c_v	c_p	$c_v \mu$	$c_p \mu$	$c_p : c_v$
Wasserstoff (H_2) .	2	2,4123	3,4090	4,8246	6,8180	1,408
Sauerstoff (O_2) . .	31,92	0,1551	0,2175	4,9508	6,9426	1,402
Stickstoff (N_2) . .	28,06	0,1727	0,2438	4,8460	6,8410	1,412
Atm. Luft . .	28,88	0,1685	0,2375	4,8863	6,8590	1,409
Kohlenoxyd (CO) .	27,94	0,1736	0,2450	4,8504	6,8453	1,411

Aufserdem haben wir in dieser Tabelle noch das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen $c_p : c_v$ aufgenommen, welches für alle diese Stoffe nahezu denselben Wert besitzt. Dieses Verhältnis läfst sich nun auch auf rein theoretischem Wege berechnen. Sind nämlich die spezifischen Wärmen eines dem Gasgesetz gehorchenden idealen Gases, wie aus der obigen Betrachtung hervorgeht, konstant, so dürfen wir die Änderung des gesamten Energieinhaltes U der Änderung der absoluten Temperatur proportional setzen, also

$$A \Delta U = c_v \Delta T \quad \ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

schreiben. Anderseits ist aber das Äquivalent der kinetischen Molekularenergie J nach Gl. (6) § 2

$$A J = \frac{A}{g} \frac{[w^2]}{2} = \frac{3}{2} A R T,$$

mithin haben wir für die Änderung von J

$$A \Delta J = \frac{3}{2} A R \Delta T \quad \ldots\ldots \quad (15)$$

Eliminieren wir aus (14) und (15) die Temperatursteigerung und beachten noch die Beziehung (13), so folgt

$$\frac{\Delta J}{\Delta U} = \frac{3}{2} \frac{AR}{c_v} = \frac{3}{2} \frac{c_p - c_v}{c_v} \quad \ldots \quad (16)$$

eine schon von Clausius aufgedeckte Beziehung. Wäre nun ΔJ mit ΔU identisch, so hätte man hiernach

$$\frac{c_p - c_v}{c_p} = \frac{2}{3}, \quad \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} = 1{,}667 \quad \ldots \quad (16a)$$

zu setzen, während die Erfahrung nach der letzten Spalte der Tabelle III für die in derselben angeführten Gase $c_p : c_v = 1{,}41$ ergeben hat. Dagegen haben Kundt und Warburg nach einer weiter unten zu besprechenden Experimentalmethode gezeigt, dafs in der Tat z. B. für Quecksilberdampf das Verhältnifs $c_p : c_v$ den Wert (16a) besitzt, woraus man geschlossen hat, dafs die Moleküle dieses Körpers kugelförmig sind und nur aus je einem Atom bestehen. Für solche Körper stimmt die Gesamtenergie in der Tat mit der kinetischen Molekularenergie überein, während bei festen Körpern die letztere verschwindet, sodafs in naher Übereinstimmung mit der Erfahrung für dieselben nach (16)

$$c_p = c_v \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (16\text{b})$$

wird. Durch diese Betrachtungen wird somit unsere frühere Voraussetzung, dafs für feste Körper die kinetische Atomenergie allein in Rechnung zu ziehen war, bestätigt, und gleichzeitig erkennen wir, dafs das Verhältnis $c_p : c_v$ für alle Körper sich zwischen den Grenzen

$$1 < \frac{c_p}{c_v} < 1{,}667 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (16\,c)$$

bewegen mufs, was ebenfalls mit der Erfahrung übereinstimmt.

Die Gl. (13) bietet uns übrigens eine bequeme Gelegenheit, das mechanische Wärmeäquivalent A aus den experimentell gefundenen spezifischen Wärmen der Gase und ihrer Konstanten zu berechnen, eine Methode, die schon von R. Mayer (1842) herrührt, dem man die erste klare Fassung des Äquivalenzsatzes verdankt. Mit den Werten für atmosphärische Luft aus Tab. I und III, nämlich

$$c_p - c_v = 0{,}069 \text{ und } R = 29{,}269$$

ergibt (13)

$$A = \frac{c_p - c_v}{R} = \frac{1}{424{,}2}$$

in trefflicher Übereinstimmung mit den am Eingang dieses Paragraphen angeführten Resultaten.

5. Der erste Hauptsatz der Wärmemechanik.

Sichtbare und unsichtbare Bewegung. Der Energieinhalt der Körper. Der erste Hauptsatz, Kreisprozefs und Energieaustausch bei demselben. Ableitung von allgemeinen Formeln für c_p und c_v.

Den bisherigen Untersuchungen lag die Voraussetzung zugrunde, dafs die in bezug auf ihre Zustandsänderungen betrachteten, in ihrer ganzen Masse gleichmäfsig temperierten Körper als solche in Ruhe verharrten, so dafs durch eine Steigerung ihrer mittleren Molekular- oder Atomenergie der Gesamtschwerpunkt keine Verschiebung erfahren konnte. Findet nun eine derartige Lagenänderung des Schwerpunktes statt, hat also die Gesamtmasse des Körpers eine fortschreitende Geschwindigkeit mit den Komponenten u_x, u_y, u_z, so werden, wenn w_x, w_y, w_z die Geschwindigkeitskomponenten irgend eines der kleinsten selbständig bewegten Teilchen (Molekül oder Atom) in bezug auf

ein im Körper festes Koordinatensystem mit dem Schwerpunkt als Anfang bedeuten, die absoluten Geschwindigkeitskomponenten dieses Teilchens m durch

$$u_x + w_x, \quad u_y + w_y, \quad u_z + w_z$$

gegeben sein. Die totale kinetische Energie des Körpers ist demnach

$$J = \frac{1}{2} \Sigma m \left\{ (u_x + w_x)^2 + (u_y + w_y)^2 + (u_z + w_z)^2 \right\},$$

oder wegen

$$u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 = u^2$$
$$w_x^2 + w_y^2 + w_z^2 = w^2$$

auch

$$J = \frac{1}{2} \Sigma m \left\{ u^2 + w^2 + 2 (u_x w_x + u_y w_y + u_z w_z) \right\}$$

Statt dessen dürfen wir auch unter Herausnahme der allen Körperteilchen gemeinsamen u vor das Summenzeichen schreiben

$$J = \frac{u^2}{2} \Sigma m + \frac{1}{2} \Sigma m w^2 + u_x \Sigma m w_x + u_y \Sigma m w_y + u_z \Sigma m w_z.$$

Sind nun ξ, η, ζ die Relativkoordinaten des Körperteilchens in bezug auf den Schwerpunkt, so hat man laut Definition desselben (siehe Bd. I, Techn. Mechanik, S. 465)

$$\Sigma m \xi = 0, \quad \Sigma m \eta = 0, \quad \Sigma m \zeta = 0,$$

und da

$$\frac{d\xi}{dt} = w_x, \quad \frac{d\eta}{dt} = w_y, \quad \frac{d\zeta}{dt} = w_z,$$

so verschwinden in der letzten Gleichung für die kinetische Energie die drei letzten Summen, welche nichts anderes als die relativen Bewegungsgröfsen darstellen, und es bleibt als Ausdruck für die kinetische Gesamtenergie

$$J = \frac{u^2}{2} \Sigma m + \frac{1}{2} \Sigma m w^2$$

Das erste Glied dieser Formel gibt nun die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung unseres Körpers an, das zweite dagegen diejenige der innern, sog. verborgenen Bewegung (nach H. A. Lorentz), welche, wie wir gesehen haben, den Mafsstab für die Temperatur bildet. Dieses Temperaturglied an sich ist wiederum ein Bestandteil des Energieinhaltes des Körpers, den wir, wie im vorigen Paragraphen, mit U bezeichnen

wollen, und welcher auch die am Schlusse von § 3 eingeführte latente Wärme umfaſst. Denken wir uns nunmehr allgemein einem Körper von dem Energieinhalte U in der Gewichtseinheit eine Wärmemenge dQ derart zugeführt, daſs sie sich auf das Gesamtgewicht G gleichmäſsig verteilt, so wird einerseits der Energieinhalt GU um den Betrag $G\,dU$ wachsen, anderseits aber auch infolge einer Volumvermehrung um dV unter Überwindung äuſserer Kräfte die Arbeit dL geleistet werden und schlieſslich die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung sich um $\frac{G}{g}\,u\,du$ steigern, wenn g die Erdbeschleunigung und u die momentane Schwerpunktsgeschwindigkeit ist. Von Rotationen um irgendwelche Achsen wollen wir hier absehen, obwohl es nicht schwierig wäre, in unseren Formeln auch diese Erscheinung zum Ausdruck zu bringen. Jedenfalls ergibt unsere Überlegung unter Einführung des mechanischen Wärmeäquivalentes A die Gleichung

$$dQ = AG\,dU + A\,dL + A\,\frac{G}{g}\,u\,du$$

oder auch

$$dQ = AG\left(dU + \frac{dL}{G} + \frac{u\,du}{g}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Der Inhalt dieser Formel, welcher besagt, daſs die einem Körper zugeführte Wärme einerseits zur Erhöhung seines Energieinhaltes, weiterhin zur Leistung äuſserer Arbeit und schlieſslich zur Vergröſserung der Geschwindigkeit der Gesamtmasse verwendet wird, bezeichnet man wohl auch als den ersten Hauptsatz der Wärmemechanik. Man erkennt, daſs derselbe nichts anderes als der allgemeine Ausdruck des im vorigen Paragraphen gewonnenen Äquivalentsatzes zwischen mechanischer Arbeit und Wärme ist.

Um aus der Gl. (1) irgendwelche praktische Schluſsfolgerungen zu ziehen, müssen wir dieselbe integrieren, da sich unendlich kleine Zustandsänderungen unserer Beobachtung entziehen. Die Integration selbst bietet uns gar keine Schwierigkeiten, und ergibt, wenn wir die gesamte Wärmezufuhr mit Q, die infolge derselben geleistete äuſsere Arbeit mit L bezeichnen,

sowie für den Anfangs- und Endzustand der beobachteten Erscheinungen die Indizes 1 und 2 verwenden, das Resultat

$$Q = A G \left\{ U_2 - U_1 + \frac{L}{G} + \frac{u_2^2 - u_1^2}{2g} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad (2),$$

welches wir natürlich, da es dasselbe besagt, wie Gl. (1) unmittelbar hätten anschreiben können.

Wir wollen nunmehr den Körper, nachdem er eine Reihe von Zustandsänderungen erlitten hat, schliefslich wieder in seinen Anfangszustand zurückführen, und einen solchen Vorgang als Kreislauf oder Kreisprozefs nach dem Vorgange von Clausius bezeichnen. Alsdann ist, da der Zustand des Körpers, also auch sein Energieinhalt sich im ganzen nicht geändert hat,

$$U_1 = U_2, \quad u_1 = u_2$$

und damit vereinfacht sich (1a) in

$$Q = A L \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3),$$

d. h. beim Durchlaufen eines Kreisprozesses ist die von dem Körper geleistete Arbeit gleich dem Äquivalent der zugeführten Wärme. Es liegt auf der Hand, dafs dieser Satz, bzw. die Gl. (3) zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents, d. h. der Zahl A, aus Beobachtungen der Wärme Q und der Arbeit L benutzt werden kann. Dies ist in der Tat der Weg, den Hirn (1856) mit Hilfe einer Dampfmaschine zuerst eingeschlagen und damit die Bedeutung des Äquivalenzsatzes für die Technik praktisch erwiesen hat.

Im Gegensatz zu der Einfachheit der Schlufsfolgerungen aus Kreisläufen, auf die wir bei technischen Problemen noch mehrfach zurückkommen werden, steht die Behandlung von Vorgängen zwischen verschiedenen Endzuständen. Wohl gilt auch hierfür sofort die Gl. (1a), dagegen mufs man, um z. B. die für die Zustandsänderung nötige Wärmezufuhr im voraus zu berechnen, nicht nur den Betrag der äufseren Arbeit, sondern auch die Zunahme des Energieinhaltes kennen, ganz abgesehen von der Geschwindigkeitsänderung der Gesamtmasse. Lassen wir die letztere zunächst ganz aufser Betracht, so haben wir es mit Prozessen zu tun, welche einen statischen Charakter tragen. Jedenfalls ist damit eine Vereinfachung ver-

bunden, welche zahlreiche Zustandsänderungen mit grofser Annäherung zu verfolgen gestattet. Die beiden Gl. (1) und (2) gehen dann über in

$$dQ = A'GdU + dL, \quad \ldots \ldots \quad (1a)$$

$$Q = AG(U_2 - U_1) + AL \quad \ldots \ldots \quad (2a)$$

Der in diesen Formeln auftretende Energieinhalt U des betrachteten Körpers ist nun, wie schon erwähnt, durch den augenblicklichen Zustand desselben gegeben, und zwar ganz unabhängig von dem Wege, auf welchem dieser momentane Zustand erreicht wurde. Steht demnach der Körper unter einem allseitig gleichen Drucke p, der sich durch seine Gesamtmasse in derselben Weise fortpflanzt, ein Fall, der sich übrigens nur bei tropfbaren und elastischen Flüssigkeiten streng realisieren läfst, für andere Körper aber nur angenähert gilt, so ist U eine Funktion dieses Druckes, des spezifischen Volumens v und der Temperatur T, die wir der Einfachheit halber sogleich mit ihrem früher definierten Absolutwerte einsetzen, kann also in der Form

$$U = U(p, v, T) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

geschrieben werden. Da nun aufserdem noch zwischen den drei Variabelen p, v und T die Zustandsgleichung des Körpers (Gl. 1 § 1) besteht, welche wir uns immer als gegeben denken müssen, so können wir eine der Veränderlichen stets eliminieren und kürzer

$$U = U'(p, v) = U''(p, T) = U'''(v, T) \quad \ldots \quad (4a)$$

setzen. Die Ermittlung dieser verschiedenen Funktionen U bildet nun neben derjenigen der Zustandsgleichung eine der wichtigsten Aufgaben der Wärmemechanik, da wir ohne deren Kenntnis auf die Betrachtung von Kreisprozessen beschränkt bleiben würden. Wir werden dieses Ziel, da zur theoretischen Erledigung nur die schon benutzte kinetische Auffassung der Materie zur Verfügung steht, welche aber infolge der Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung und Anordnung der Moleküle bei den verschiedensten Körpern und Aggregatzuständen bislang allein für ideale Gase zu erfahrungsmäfsig kontrollierbaren Formeln geführt hat, vorwiegend auf experimentellem Wege zu erreichen suchen und hierzu später eine Reihe von Gleichungen ableiten, welche für alle Körper gültig den Zusammenhang zwischen den

Funktionen U und anderen direkt meſsbaren Gröſsen erkennen lassen. Für feste Körper insbesondere wird das Studium dieser Beziehungen noch dadurch verwickelt, daſs hierbei Kräfte, welche nur oder doch vorwiegend in einer Richtung wirken und mit derselben im Körper fortgeleitet werden, auf den Energieinhalt von erheblichem Einfluſs sind, während allerdings häufig dagegen der Einfluſs des auf die Oberfläche gleichmäſsig wirkenden Druckes vernachlässigt werden kann. Das theoretische Studium dieser Körper, welches im wesentlichen auf eine Verbindung der noch rein mechanischen Elastizitätslehre mit der Wärmemechanik hinausläuft, ist z. Z. kaum angebahnt und hat jedenfalls noch keine nennenswerten praktisch brauchbaren Folgerungen gezeitigt, so daſs wir für diese Körper zunächst vollständig auf empirische Grundlagen angewiesen sind.

Indessen, wenn wir auch alle diese Probleme als gelöst betrachten, so bleiben noch genug Hindernisse für die als Ziel aller unserer Untersuchungen uns vorschwebenden Vorausberechnung des Verlaufes von Zustandsänderungen bestehen. Vor allem gilt dies von der Berechnung der äuſseren Arbeit L, welche nur möglich ist, wenn wir den Zusammenhang zwischen dem Oberflächendruck und dem momentanen Volumen, bzw. bei festen Körpern zwischen der äuſseren Kraft und der ihr entsprechenden Formänderung kennen. Dieser Zusammenhang braucht übrigens — und darin liegt für praktische Zwecke eine groſse Erleichterung — nicht analytisch gegeben zu sein; es genügt vielmehr hierfür vollkommen ein empirisch gegebenes Diagramm, wie es z. B. der Indikator an der Dampfmaschine oder das Schreibzeug einer Festigkeitsmaschine aufzeichnet, und dessen Flächeninhalt zwischen zwei Ordinaten und der Abszissenachse ein Maſs für die äuſsere Arbeit bildet.

Setzen wir einen allseitig gleichen Druck auf eine (elastische) Flüssigkeit voraus, so nimmt das Arbeitselement, wie wir schon in § 4 Gl. (10) gesehen haben, die Form

$$dL = p\,dV$$

an, wofür wir auch unter Einführung des spezifischen Volumens

$$v = \frac{V}{G}$$

$$dL = G\,p\,dv \qquad \qquad (5)$$

schreiben dürfen. Damit aber geht unsere statische Gl. (1a) über in

$$dQ = AG(dU + p\,dv) \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (6),$$

worin U nach Gl. (4a) als Funktion von zweien der drei Variabeln p, v, T gegeben sein kann. Denken wir uns zuerst den Druck mit Hilfe der Zustandsgleichung eliminiert, so folgt für das totale Differential von U

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv.$$

Führen wir dann diesen Ausdruck in die Gl. (6) ein und ordnen dieselbe nach den Differentialen, so folgt

$$dQ = AG\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + AG\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p\right\} dv \quad . \; . \quad (6a)$$

Die Zustandsänderung möge weiterhin bei konstantem Volumen erfolgen; alsdann verschwindet das Differential dv und wir erhalten aus (6a)

$$dQ = AG\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT.$$

Nun ist ganz allgemein für derartige Zustandsänderungen

$$dQ = c_v G\,dT,$$

worin c_v die spezifische Wärme des betrachteten Körpers bei konstantem Volumen bedeutet, über deren Veränderlichkeit wir keinerlei Voraussetzungen (wie im vorigen Paragraphen) zu machen brauchen. Durch Vergleich der letzten beiden Formeln folgt schliefslich

$$A\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = c_v \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

Das ist schon eine der oben in Aussicht gestellten Formeln, welche uns über das Verhalten des Energieinhaltes U bzw. über den Zusammenhang desselben mit anderen physikalischen Gröfsen, welche einer Messung zugänglich sind, Aufschlufs gewähren können. Zu einer zweiten Gleichung gelangen wir alsdann unter Elimination von v aus der Gleichung für U mit Hilfe von

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp$$

und der analog gebildeten Formel

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp.$$

Setzen wir diese Ausdrücke in (6) ein, so folgt

$$dQ = AG\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right\} dT + AG\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right\} dp \quad (6b)$$

und für eine Zustandsänderung bei konstantem Druck infolge des Verschwindens von dp

$$dQ = A\,G\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right\} dT$$

Nun gilt aber für diese Zustandsänderung

$$dQ = c_p G\, dT$$

mit der spezifischen Wärme c_p des betrachteten Körpers bei konstantem Druck, so dafs wir auch schreiben dürfen

$$A\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right\} = c_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

In dieser zweiten Formel für den Zusammenhang zwischen dem Energieinhalt des Körpers mit der spezifischen Wärme bei konstantem Druck erscheint noch die Gröfse $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$, welche dem Ausdehnungskoeffizienten α direkt proportional ist. Die Aufstellung weiterer Gleichungen behalten wir uns für später vor und gehen jetzt unmittelbar zur Untersuchung des Verhaltens spezieller Körper über.

§ 6. Umkehrbare Zustandsänderungen vollkommener Gase.

Der Energieinhalt des vollkommenen Gases. Versuch von Joule. Umkehrbare Zustandsänderungen: Isotherme, Adiabate und Polytrope. Indizierte Arbeit und mittlerer Druck in Maschinenzylindern. Konstruktion der Polytropen.

Unter einem vollkommenen Gase verstehen wir ein solches, welches dem Gasgesetz von Boyle-Gay-Lussac

$$pv = RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

genügt. Dieses Gesetz haben wir in § 2 aus der Vorstellung abgeleitet, dafs das Gas aus einer sehr grofsen Zahl sehr kleiner Moleküle besteht, welche, ohne aufeinander Kraftwirkungen auszuüben, sich mit allen möglichen Geschwindigkeiten durcheinander bewegen. Die beiden spezifischen Wärmen eines solchen Körpers c_p und c_v setzen wir in Übereinstimmung mit der Erfahrung als konstant voraus, ohne indessen über ihren Zusammenhang irgendwelche Annahme zu machen. Auf dieser Grundlage wollen wir nun das gesamte thermische Verhalten der vollkommenen Gase zu entwickeln versuchen und bestimmen zunächst den Energieinhalt U. Für denselben stehen uns die beiden Gl. (7) und (8) des letzten Paragraphen zur Verfügung, welche aber noch nicht ohne weiteres Verwendung finden können. Statt der in denselben vorkommenden partiellen Differentialquotienten nach der Temperatur wollen wir diejenigen nach dem Volumen und dem Drucke genommenen durch die mathematisch evidenten Formeln

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad . \quad (2)$$

einführen, womit die Gl. (7) und (8) des letzten Paragraphen übergehen in

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v &= \frac{c_v}{A} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p &= \frac{c_p}{A} - p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \end{aligned}\right| \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

Nun ist aber wegen (1)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4),$$

so dafs wir auch statt (3) schreiben können

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v &= \frac{c_v v}{A R} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p &= \frac{c_p - A R}{A R}\, p \end{aligned}\right| \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3a)$$

Setzen wir diese Ausdrücke in die Gleichung

$$d U = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p dv$$

ein, so folgt

$$dU = \frac{c_v}{AR} v dp + \frac{c_p - AR}{AR} p dv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Der Ausdruck rechts wird nun sofort zu einem vollständigen Differential, wenn zwischen den Konstanten die Beziehung

$$c_p - c_v = AR \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

besteht, welche wir schon in § 4 aus der kinetischen Auffassung des Gaszustandes entwickelt haben. Alsdann dürfen wir statt (5) kürzer schreiben

$$dU = \frac{c_v}{AR} d(pv) = \frac{c_v}{A} dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5a)$$

und erhalten schliefslich durch Integration unter Einführung zweier Konstanten für einen willkürlich gewählten Anfangszustand

$$A(U - U_0) = c_v (T - T_0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Der in dieser Formel enthaltene Satz, dafs der Energieinhalt eines vollkommenen Gases proportional mit seiner absoluten Temperatur zunimmt, deckt sich so vollkommen mit unserer molekularen Anschauung dieser Körpergattung, dafs wir die Gl. (7) auch unmittelbar hätten hinschreiben können, wie es am Schlusse des § 4 zur Bestimmung der Verhältnisse $c_p : c_v$ in der Tat auch geschehen ist. Führen wir unser Ergebnis bzw. den Differentialausdruck (5a) in die allgemeine (statische) Gleichung (1a) § 5

$$dQ = A(G dU + dL)$$

ein, so geht dieselbe für vollkommene Gase über in

$$dQ = G c_v dT + A dL \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

bzw. in

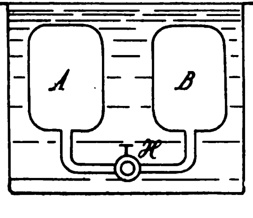
$$Q = G c_v (T - T_0) + AL \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8a)$$

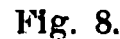
In dieser Form kann unsere Folgerung leicht auf ihre Übereinstimmung mit der Erfahrung geprüft werden, und zwar nach einer von Joule zuerst angewandten Methode. Denkt man sich nämlich zwei luftdichte Gefäfse A und B durch eine Leitung verbunden, welche durch einen Hahn H gesperrt werden kann, füllt dann das Gefäfs A mit der Luftmenge G von einer gewissen Spannung und der Temperatur T_0, während das andere Gefäfs B entleert wird, so strömt nach Öffnung des Hahnes H offenbar

so viel Luft von A nach B, bis in beiden Gefäfsen derselbe Druck herrscht. Da hierbei keine äufsere Arbeit geleistet wird, so gilt für den Vorgang statt (8a) die vereinfachte Gleichung

$$Q = G c_v (T - T_0) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8b)$$

Wird nun von aufsen keine Wärme zu- oder abgeleitet, d. h. ist $Q = 0$, so mufs auch die Endtemperatur T gleich der Anfangstemperatur T_0 sein, wenn unsere Gleichung richtig ist. In der Tat konnte Joule, als er die Überströmung zwischen beiden in ein Wasserbad nach Fig. 8 eingetauchten Gefäfsen vor sich gehen liefs, keine Temperaturänderung des Wassers feststellen und schlofs daraus sofort. dafs der Energieinhalt eines vollkommenen Gases von seinem Volumen unabhängig sei. Nach unserer kinetischen Auffassung des Gaszustandes ist dieses Resultat so gut wie evident, da nach Öffnung des Hahnes die Luftmoleküle mit ihrer Molekulargeschwindigkeit, welche der Temperatur des Gases in A entspricht, nach B übertreten und diese Geschwindigkeit, da keine Arbeit abgegeben wird, dort beibehalten müssen, während der Druck einfach mit der Zunahme des spezifischen Volumens, d. h. mit der Abnahme der Molekülzahl in der Volumeinheit sinkt.




Fig. 8.

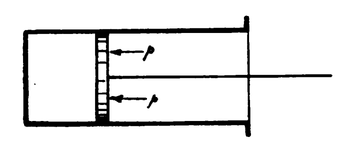


Fig. 9.

Mit Hilfe der Gl. (8) ist es nun leicht, das Verhalten der Gase bei den verschiedenen Zustandsänderungen näher zu studieren. Wir wollen zunächst nur solche statische Änderungen voraussetzen, bei denen ein gleichmäfsiger Druck auf der Oberfläche der Gasmasse lastet. Praktisch können wir dies am einfachsten dadurch realisieren, dafs wir das Gas in einen Zylinder einschliefsen, in dem ein gasdichter Kolben axial hin- und herbewegt werden kann und dessen Belastung pro Flächeneinheit in jedem Augenblicke dem Gasdrucke p gleich ist (Fig. 9). Alsdann ist nach Gl. (10) in § 4 mit $V = Gv$

$$dL = p\,dV = Gp\,dv$$

zu setzen, und wir haben statt (8)

$$dQ = G\,(c_v\,dT + Ap\,dv) \quad \ldots \ldots \quad (9)$$

Soll sich nunmehr das im Zylinder eingeschlossene Gas unter Überwindung des auf dem Kolben lastenden Druckes so ausdehnen, dafs seine Temperatur sich nicht ändert, so sprechen wir von einer isothermischen Expansion, bzw. wenn der Kolben unter dem äufseren Druck das Gas ohne Temperaturänderung verdichtet, von einer isothermischen Kompression. Beiden Vorgängen genügt die Gl. (9), wenn wir in derselben $dT = 0$ setzen, so dafs wir erhalten

$$dQ = AGp\,dv \quad \ldots \ldots \quad (10)$$

Diese Gleichung, welche schon erkennen läfst, dafs bei isothermischen Zustandsänderungen von Gasen die von aufsen zugeführte Wärme der vom Gase geleisteten Arbeit äquivalent ist, wird aber erst integrabel nach Elimination einer der beiden Veränderlichen p und v. Diese gelingt uns sofort mit Hilfe der Zustandsgleichung (1), welche für eine konstante Temperatur T_0 auf

$$pv = RT_0 = p_0 v_0 \quad \ldots \ldots \quad (11)$$

führt, unter $p_0\ v_0$ die einem Anfangszustande entsprechenden Werthe p und v verstanden. Trägt man die Drucke p als Ordinaten an die Abszissen v in einem rechtwinkligen Achsensystem ein, so erhält man im sog. Druckvolumendiagramm für innere Zustandsänderung nach (11), eine gleichseitige Hyperbel, die sog. Isotherme, deren in Fig. 10 schraffierter Flächeninhalt zwischen den beiden Ordinaten p_0 und p oberhalb der Abszissenachse die von der Gewichtseinheit geleistete Arbeit

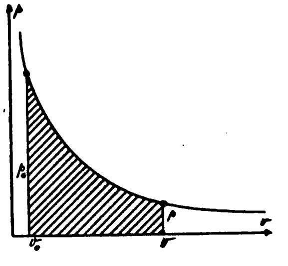


Fig. 10.

$$\frac{L}{G} = \int_{p_0}^{p} p\,dv = p_0 v_0 \int_{v_0}^{v} \frac{dv}{v} = p_0 v_0 \lg n \frac{v}{v_0} \quad \ldots \quad (12)$$

angibt. Damit folgt aber auch aus (10) die Wärmezufuhr

$$Q = AG\,p_0 v_0 \lg n \frac{v}{v_0} \quad \ldots \ldots \quad (13)$$

welche, wie man sofort aus dem Vorzeichen des Logarithmus schliefsen kann, für $v > v_0$, d. h. für die isothermische Expansion positiv ist, während für $v < v_0$, d. h. bei isothermischer Kompression Wärme abgeleitet werden mufs.

Denken wir uns das im Zylinder eingeschlossene Gas zunächst einmal vom spezifischen Volumen v auf v_0 isotherm verdichtet, so haben wir die Wärmemenge (13) abgeleitet. Lassen wir den Kolben nunmehr unter Wiederaufnahme der vorher auf das Gas übertragenen Arbeit L zurückkehren, so expandiert das Gas und wir müssen ihm, damit der Vorgang wieder isotherm verläuft, die vorher entzogene, der Arbeit (12) selbst äquivalente Wärme (13) wieder zuführen. Hieraus erkennen wir, dafs isotherme Zustandsänderungen von Gasen nicht nur ein Mittel darbieten, um Arbeit in Wärme, sondern auch umgekehrt, um Wärme in mechanische Arbeit überzuführen, wobei theoretisch kleine Verluste zu erwarten sind. Infolgedessen bezeichnen wir derartige Zustandsänderungen auch als umkehrbare, eine Eigenschaft, die sie mit einer Anzahl anderer z. B. den bei konstantem Drucke bzw. Volumen verlaufenden teilen und die sowohl in theoretischer Hinsicht als auch für die technische Verwendung der Vorgänge von grofser Bedeutung ist. Es sei gleich hier bemerkt, dafs man isothermische Vorgänge praktisch mit grofser Annäherung dadurch erzielen kann, dafs man die Zylinderwandungen aus einem die Wärme sehr gut leitenden Materiale herstellt und sie mit einem sehr grofsen Körper umgibt, welcher seine Temperatur durch die Aufnahme oder Abgabe der in Frage stehenden Wärmemengen nur wenig ändert. Aufserdem mufs man die Kompression bzw. die Expansion sehr langsam vollziehen, was schon durch die Vernachlässigung der Geschwindigkeitsglieder (vgl. Gl. (1) und (1a) des vorigen §) in der vorstehenden Entwicklung geboten erscheint.

Eine weitere umkehrbare Zustandsänderung von grofser praktischer Bedeutung erhalten wir, wenn wir uns die Expansion oder Kompression in einem Zylinder aus wärmedichtem Material vollzogen denken. Da hierbei kein Wärmeaustausch mit der Umgebung möglich ist, so bezeichnet man derartige Zustandsänderungen als adiabatische (d. h. »undurchläfsig«). Das



Ziel unserer Untersuchung bildet hier die Gestalt der Zustandskurve im Druck-Volumendiagramm und die bei einer Zustandsänderung geleistete bzw. aufzuwendende Arbeit. Zu diesem Zwecke greifen wir wieder auf die Gl. (9) zurück, welche unserer neuen Voraussetzung entsprechend mit $dQ = 0$ in

$$c_v dT + Apdv = 0 \quad \ldots \ldots \quad (14)$$

übergeht. Die Temperatur eliminieren wir hieraus mit Hilfe der Zustandsgleichung (1), welche durch Differentiation

$$dT = \frac{pdv + vdp}{R}$$

ergibt. Damit nimmt Gl. (14) die Form

$$(c_v + AR)\,pdv + c_v\,vdp = 0$$

an, für die wir mit (6) auch kürzer

$$c_p pdv + c_v vdp = 0 \quad \ldots \ldots \quad (15)$$

als Differentialgleichung der gesuchten Zustandskurve, der sog. Adiabate, schreiben dürfen. Setzen wir nun noch zur weiteren Abkürzung

$$\frac{c_p}{c_v} = \varkappa \quad \ldots \ldots \quad (16)$$

und integrieren von einem durch $p_0 v_0$ gegebenen Anfangszustande aus, so erhalten wir

$$\varkappa \lg n \frac{v}{v_0} + \lg n \frac{p}{p_0} = 0$$

oder

$$pv^{\varkappa} = p_0 v_0^{\varkappa} \quad \ldots \ldots \quad (17)$$

als Gleichung der Adiabate im Druck-Volumendiagramm, wie sie von Poisson zuerst aufgestellt wurde. Verbinden wir dieselbe mit dem Gasgesetz (1) und eliminieren aus beiden einmal den Druck p, dann das Volumen v, so ergeben sich noch zwei weitere Gleichungen der Adiabate

$$T \cdot v^{\varkappa-1} = T_0 v_0^{\varkappa-1} \text{ und } Tp^{\frac{1-\varkappa}{\varkappa}} = T_0 p_0^{\frac{1-\varkappa}{\varkappa}} \quad \ldots \quad (17a),$$

aus denen die Änderung der Temperatur mit derjenigen des Volumens bzw. des Druckes entnommen werden kann. Mit Hilfe

der Poissonschen Gl. (17) gelingt es nunmehr auch, die einer adiabatischen Zustandsänderung entsprechende Arbeit zu berechnen, und zwar ergibt sich für die Gewichtseinheit

$$\frac{L}{G} = \int_{p_0}^{p} p\,dv = p_0 v_0^{\varkappa} \int_{v_0}^{v} \frac{dv}{v^{\varkappa}} = \frac{p_0 v_0^{\varkappa}}{1-\varkappa}\left(\frac{1}{v^{\varkappa-1}} - \frac{1}{v_0^{\varkappa-1}}\right),$$

oder auch wegen (17)

$$\frac{L}{G} = \frac{p_0 v_0}{1-\varkappa}\left\{\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\varkappa-1} - 1\right\} = \frac{p_0 v_0}{1-\varkappa}\left\{\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} - 1\right\} \quad . \quad . \quad (18),$$

bzw. wegen (17a) mit Rücksicht auf das Gasgesetz (1)

$$\frac{L}{G} = \frac{p_0 v_0}{1-\varkappa}\left(\frac{T}{T_0} - 1\right) = \frac{R}{1-\varkappa}(T - T_0) \quad . \quad . \quad (18a)$$

Berücksichtigen wir ferner noch, daſs

$$AR = c_p - c_v = c_v(\varkappa - 1)$$

ist, so dürfen wir statt (18a) auch kürzer schreiben

$$L = \frac{1}{A}\,G c^v (T_0 - T) = G(U_0 - U) \quad . \quad . \quad . \quad (18b)$$

Aus diesen Formeln geht zunächst hervor, daſs die Temperatur auf der Adiabate mit wachsendem Drucke, d. h. bei der Kompression steigt und mit zunehmendem Volumen, also bei der Expansion sinkt, und weiterhin, daſs für $v > v_0$, die Expansionsarbeit positiv, für $v < v_0$ die Kompressionsarbeit dagegen negativ ist. Besonders wichtig in thermischer Beziehung erscheint dagegen noch die Gl. (18b), aus welcher hervorgeht, daſs die der adiabatischen Zustandsänderung eines Gases entsprechende Arbeit unmittelbar der Änderung des Energieinhaltes gleich ist.

Die vorstehend untersuchten Zustandsänderungen können auch als besondere Fälle einer allgemeineren angesehen werden, auf welche Zeuner zuerst hingewiesen hat. Da wir von derselben später ebenfalls Gebrauch machen werden, so wollen wir sie gleich an dieser Stelle kurz betrachten. Wir erinnern zu diesem Zwecke zunächst daran, daſs für die Isotherme eine endliche Wärmemenge zu- oder abgeführt werden muſste, ohne daſs die Temperatur eine Änderung erfuhr. Der Differentialquotient

$$\frac{dQ}{dT} = c,$$

den wir allgemein als die spezifische Wärme bezeichneten, wird demnach für die Isotherme mit $dT = 0$ unendlich grofs, während er für die Adiabate mit $dQ = 0$ bei endlicher Temperaturänderung verschwinden mufs. Im Anschlufs an diese Tatsachen können wir nunmehr die Frage nach allen denjenigen Zustandskurven aufwerfen, welchen eine konstante, sonst aber nicht weiter definierte spezifische Wärme c zukommt. Wegen der zu erwartenden Mannigfaltigkeit des Ergebnisses wollen wir derartige Zustandsänderungen mit Zeuner als polytropische bezeichnen. Wir setzen also in die für Gase allgemein gültigen Gl. (9)

$$dQ = G c dT \quad \ldots \ldots \quad (19)$$

und erhalten sofort

$$(c - c_v)\, dT = A p dv,$$

oder wegen $RdT = pdv + vdp$

$$(c - c_v)\,(p dv + v dp) = ARp dv$$

Nun ist aber $AR = c_p - c_v$, mithin lautet die Differentialgleichung der gesuchten Polytrope

$$(c - c_p)\, p dv + (c - c_v)\, v dp = 0 \quad \ldots \quad (20)$$

In dieser Gestalt ist sie mit (15) formal identisch, so dafs auch ihre Integration ebenso wie bei der Adiabate durchführbar sein wird. Mit der Abkürzung

$$\frac{c - c_p}{c - c_v} = \mu \quad \ldots \ldots \quad (21)$$

erhalten wir sodann aus (20)

$$\mu \lg n \frac{v}{v_0} + \lg n \frac{p}{p_0} = 0$$

oder

$$p v^{\mu} = p_0 v_0^{\mu} \quad \ldots \ldots \quad (22),$$

also eine mit der Adiabate formal übereinstimmende Gleichung und in der Tat wird mit $c = 0$ der Exponent $\mu = \frac{c_p}{c_v} = \varkappa$. Folglich gelten auch die den Formeln (17a) entsprechenden Gleichungen

$$T v^{\mu - 1} = T_0 v_0^{\mu - 1} \quad \text{und} \quad T p^{\frac{1-\mu}{\mu}} = T_0 p_0^{\frac{1-\mu}{\mu}} \quad . \quad (22a)$$

für die Temperaturänderungen längs der Polytrope und schliefslich ergibt sich noch die Arbeit zu

$$\frac{L}{G} = \frac{p_0 v_0}{1-\mu}\left\{\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\mu-1} - 1\right\} = \frac{p_0 v_0}{1-\mu}\left\{\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\mu-1}{\mu}} - 1\right\} \quad (23).$$

oder nach Einführung der Temperaturen mit Hilfe von (22a) sowie unter Beachtung von (21)

$$A L = G\,(c - c_v)\,(T - T_0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23a)$$

während die Wärmezufuhr nach Voraussetzung

$$Q = G c\,(T - T_0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

ist. Die Differenz $Q - AL$ entspricht denn auch der Zunahme des Energieinhaltes $A\,(U - U_0) = c_v\,(T - T_0)$ während der polytropischen Zustandsänderung. Dafs übrigens auch die Isotherme einen Spezialfall der Polytrope bildet, erkennt man aus der Umkehrung der Gl. (21), welche auf die spezifische Wärme

$$c = \frac{c_p - c_v \mu}{1 - \mu} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21a)$$

führt. Diese aber wird mit $\mu = 1$, entsprechend $p v = p_0 v_0$ unendlich grofs. Im allgemeinen kann die spezifische Wärme c der Polytropen jeden beliebigen Wert von $-\infty$ bis $+\infty$ annehmen, wobei dann μ die folgende Skala durchläuft

für $c = -\infty$, $\mu = +1$ und für $c = +\infty$, $\mu = +1$

» $c = -c_p$, $\mu = \frac{2\varkappa}{\varkappa + 1}$ » » $c = +c_p$, $\mu = 0$

» $c = -c_v$, $\mu = \frac{\varkappa + 1}{2}$ » » $c = +c_v$, $\mu = \pm\infty$

» $c = 0$, $\mu = \varkappa$ » » $c = 0$, $\mu = \varkappa$.

Daraus erkennt man, dafs für Gase auch die Kurven konstanten Druckes und Volumens als Polytropen zu betrachten sind. In Fig. 11 haben wir dieselben neben der Isotherme und der Adiabate für einen Ausgangspunkt $p_0 v_0$ in das Druckvolumendiagramm eingetragen. Alle diese Kurven stellen offenbar umkehrbare Zustandsänderungen dar, da es nur der Rückleitung derselben Wärmemenge bedarf, um auch die vorher aufgewendete Arbeit wieder zu gewinnen. In der Technik spielt nun dieser Umsatz von Wärme in Arbeit eine grofse Rolle, dabei liegt aber fast immer die Aufgabe vor, kontinuierlich immer neue

Gasmengen der Zustandsänderung zu unterwerfen. Dies setzt voraus, daſs man den Arbeitsraum immer wieder füllt und entleert, um Platz für die neue Füllung zu gewinnen. Dabei ist zu beachten, daſs auch die Füllung und Entleerung mit Arbeitsleistungen verbunden sind, welche zu derjenigen der reinen Zustandsänderung sich algebraisch addieren. Denken wir uns z. B. das Gas wieder in einen Zylinder eingeschlossen, so werden

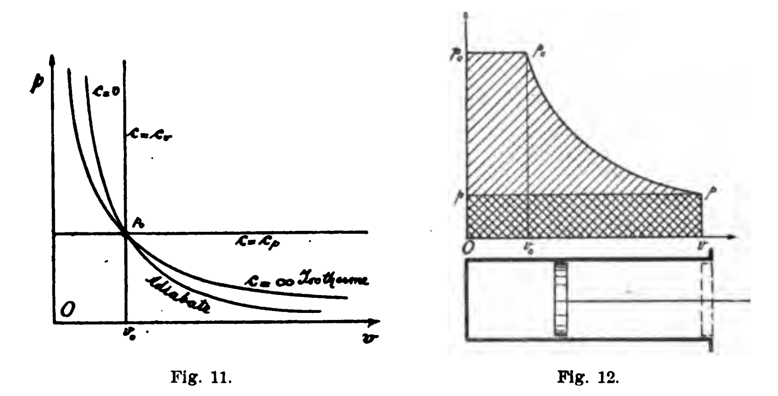


Fig. 11. Fig. 12.

die Kolbenabstände von der hinteren Wand, an welche der Kolben im äuſsersten Falle gerade genau anstoſsen möge, dem spezifischen Volumen direkt proportional sein. Wir füllen nun den Zylinder aus einem groſsen Reservoire mit G kg des Gases vom Zustande $p_0 v_0$, welches den Kolben unter Leistung der Arbeit $L_0 = G p_0 v_0$ vor sich herschiebt. Diese Arbeit wird in Fig. 12 durch das Rechteck $0 v_0 p_0 p_0$ dargestellt. Alsdann lassen wir polytropisch expandieren bis auf einen Druck p, dem das spezifische Volumen v entsprechen möge; die hierbei gewonnene Arbeit L, welche der Fläche $v_0 v p p_0$ entspricht, ist durch (23) gegeben. Schlieſslich entleeren wir bei der Rückkehr des Kolbens den Zylinder, indem wir den Gegendruck p eines zweiten groſsen Reservoirs überwinden, also unter Zurückgabe der Arbeit $L_1 = G p v$, welche dem Rechtecke $0 v p p$ in unserer Figur entspricht. Die Gesamtarbeit, welche bei diesem einen Vorgange vom Gase auf den Kolben übertragen wurde, ergibt sich demnach zu

$$L_i = L_0 + L - L_1$$

oder

$$L_i = G(p_0 v_0 - pv) + G\frac{p_0 v_0}{1-\mu}\left\{\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\mu-1}{\mu}} - 1\right\}$$

Nun ist aber

$$p_0 v_0 - pv = -p_0 v_0\left(\frac{pv}{p_0 v_0} - 1\right)$$

oder wegen (22)

$$p_0 v_0 - pv = -p_0 v_0\left\{\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\mu-1}{\mu}} - 1\right\},$$

so dafs wir für die Gesamtarbeit schliefslich erhalten[1])

$$L_i = G p_0 v_0 \frac{\mu}{1-\mu}\left\{\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\mu-1}{\mu}} - 1\right\} = G p v \frac{\mu}{\mu-1}\left\{\left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{\mu-1}{\mu}} - 1\right\} \quad (25)$$

Befestigt man am Zylinder einen sog. Indikator, dessen Trommel mit Schreibpapier bespannt proportional dem Kolbenwege gedreht wird, während der Schreibstift senkrecht dazu dem Drucke proportionale Ausschläge vollzieht, so erhält man ein der Fig. 12 entsprechendes Indikatordiagramm. Definieren wir den effektiven mittleren Druck während des Vorgangs p_m, welcher der Höhe des flächengleichen Rechtecks von der Basis v entspricht, durch

$$L_i = G p_m v,$$

so haben wir auch

$$\frac{p_m}{p} = \frac{\mu}{\mu-1}\left\{\left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{\mu-1}{\mu}} - 1\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25a)$$

Nun kommen in der praktischen Technik fast ausschliefslich Polytropen vor, deren Exponenten μ zwischen 1 und $\varkappa = 1{,}41$ schwanken. Zur Erleichterung der Arbeitsbestimmung sind daher für $\mu = 1$, 1,1, 1,2, 1,3 und 1,41 in der nachstehenden Tabelle IV die Verhältnisse $p_m : p$ sowie $T_0 : T$ für verschiedene Werte von $p_0 : p$ berechnet worden. Zur Verwendung dieser Tabelle werden uns die Beispiele des nächsten Paragraphen hinreichend Gelegenheit bieten.

---

[1]) Gl. (25) hätten wir auch direkt durch Ausführung der Integration

$$L_i = G\int_{p_0}^{p} v\,dp$$

unter Zuhilfenahme von (22) erhalten können.

Jedenfalls erkennt man aus den Werten dieser Tabelle, dafs für ein gegebenes Druckverhältnis

$$\frac{p_0}{p} = \alpha$$

und vorgeschriebenen Anfangszustand $p v$ der Mitteldruck und mit ihm die Arbeit um so mehr ansteigt, je gröfser der Exponent μ gewählt wird. Dies läfst sich auch ganz allgemein zeigen, wenn wir der Kürze halber

$$\frac{\mu - 1}{\mu} = x, \text{ also } \mu = \frac{1}{1 - x}$$

setzen und damit den Exponentialausdruck in eine Reihe

$$\frac{L_i}{G p v} = \frac{\alpha^x - 1}{x} = \frac{\lg n\, \alpha}{1!} + x\frac{(\lg n\, \alpha)^2}{2!} + x^2\frac{(\lg n\, \alpha)^3}{3!} +$$

entwickeln, welche offenbar mit zunehmendem x wächst. Für $x = -\infty$, entsprechend $\mu = 0$, verschwindet diese Reihe bzw. der Ausdruck $\frac{\alpha^x - 1}{x} = \frac{\alpha^{-\infty} - 1}{-\infty}$; da für diesen Grenzfall auch das Druckverhältnis α irrelevant ist, so heifst dies nichts anderes, als dafs sich der Vorgang auf einer Parallelen pp durch den Punkt $p v$ zur Volumenachse bis $v = 0$ und danach auf der Druckachse bis zu beliebiger Höhe abspielen sollte (Fig. 13). Natürlich ist dieser Grenzfall praktisch nicht realisierbar, da immer ein mefsbares Endvolumen nach der Verdichtung noch vorhanden sein mufs.

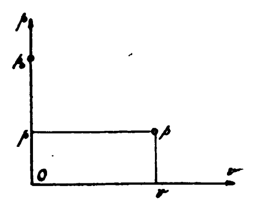


Fig. 13.

Meistens liegt der Fall so, dafs der Anfangs- und Endzustand des Gases vorgeschrieben ist, und dann ergibt sich der Exponent der beide Zustandspunkte stetig verbindenden Polytrope ohne weiteres mit der Gl. (22) zu

$$\mu = \frac{\lg n\, p_0 - \lg n\, p}{\lg n\, v - \lg n\, v_0} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (26)$$

Weitere Punkte der Kurve bestimmen sich daraus mit Hilfe eines von E. Brauer[1]) angegebenen Verfahrens in folgender

---

[1]) **E. Brauer: Konstruktion gesetzmäfsiger Expansionskurven von der allgemeinen Form $p v^\mu = C$. Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure. 1885. S. 433.**

Tabelle IV.

$\mu =$	1	1,1		1,2		1,3		1,41	
$\frac{p_0}{p}$	$\frac{p_m}{p}$	$\frac{T_0}{T}$	$\frac{p_m}{p}$	$\frac{T_0}{T}$	$\frac{p_m}{p}$	$\frac{T_0}{T}$	$\frac{p_m}{p}$	$\frac{T_0}{T}$	$\frac{p_m}{p}$
1,1	0,09531	1,0087	0,0957	1,016	0,096	1,02225	0,09634	1,0281	0,09666
1,2	0,18232	1,0167	0,1837	1,03085	0,18510	1,043	0,18619	1,0544	0,18714
1,3	0,26236	1,02414	0,26554	1,0447	0,2682	1,0625	0,2706	1,079	0,2717
1,4	0,33647	1,031	0,34166	1,05768	0,34608	1,08080	0,3500	1,10276	0,3536
1,5	0,40546	1,03753	0,41283	1,06991	0,41946	1,09817	0,4252	1,1251	0,4303
1,6	0,47000	1,04365	0,48020	1,08149	0,48894	1,11465	0,4865	1,14640	0,5036
1,7	0,53062	1,04942	0,5436	1,09221	0,55326	1,13034	0,5647	1,1668	0,5738
1,8	0,58778	1,05511	0,6061	1,10292	0,61742	1,14539	0,6295	1,18632	0,6409
1,9	0,64185	1,06001	0,6601	1,11291	0,6775	1,15978	0,69185	1,20513	0,7056
2	0,69315	1,06611	0,7161	1,12246	6,73476	1,17343	0,7515	1,2242	0,7713
2,2	0,78845	1,07431	0,8174	1,14043	0,8426	1,19972	0,8648	1,2576	0,8861
2,4	0,87546	1,08284	0,9112	1,15709	0,9425	1,22408	0,9703	1,2898	0,9969
2,6	0,95551	1,09075	0,9982	1,17263	1,0358	1,24691	1,0698	1,32018	1,1014
2,8	1,02961	1,09812	1,0793	1,18721	1,1233	1,26844	1,1631	1,34893	1,2003
3	1,09861	1,10514	1,1565	1,20094	1,20564	1,28846	1,24903	1,38746	1,2948
3,2	1,16315	1,11154	1,2269	1,21393	1,2836	1,30816	1,3443	1,40232	1,3840
3,4	1,22377	1,11762	1,2958	1,22625	1,3575	1,32661	1,4142	1,42725	1,4697
3,6	1,28093	1,12350	1,3585	1,23791	1,4274	1,34424	1,4906	1,45116	1,5530
3,8	1,33500	1,12904	1,4194	1,24620	1,4952	1,36113	1,5637	1,47425	1,6314
4	1,38629	1,13445	1,4789	1,26050	1,5630	1 38894	1,68411	1,49650	1,7079
4,2	1,43508	1,13935	1,5328	1,27021	1,6212	1,39518	1,7111	1,51767	1,7808
4,4	1,48160	1,14418	1,5860	1,28013	1,6808	1,40800	1,7666	1,53841	1,8521
4,6	1,52605	1,14882	1,6370	1,28961	1,7377	1,42253	1,8296	1,55834	1,9207
4,8	1,56861	1,15327	1,6860	1,29879	1,7927	1,43668	1,8908	1,57774	1,9863
5	1,60944	1,15773	1,7350	1,30766	1,84596	1,44962	1,94695	1,5968	2,0529
5,2	1,64865	1,16169	1,7786	1,31624	1,8974	1,46339	2,0063	1,61488	2,1152
5,4	1,68639	1,16568	1,8225	1,32454	1,94724	1,47620	2,0619	1,63270	2,1765
5,6	1,72276	1,16955	1,8650	1,3326	1,9956	1,48865	2,1159	1,65005	2,2362
5,8	1,75785	1,17328	1,9060	1,34041	2,0425	1,50074	2,1682	1,66697	2,2944
6	1,79176	1,17710	1,9481	1,34800	2,0880	1,51190	2,21645	1,68137	2,3439
6,2	1,82454	1,18042	1,9846	1,35539	2,1323	1,52405	2,2691	1,69960	2,4066
6,4	1,85629	1,18383	2,0221	1,36258	2,1755	1,53527	2,3177	1,71536	2,4608
6,6	1,88706	1,18715	2,0586	1,36959	2,2175	1,54622	2,3651	1,73077	2,5138
6,8	1,91692	1,19037	2,0940	1,37642	2,2585	1,55692	2,4115	1,74585	2,5657
7	1,94591	1,19373	2,1310	1,38309	2,29854	1,56662	2,4535	1,7582	2,6082

7,2	1,97408	1,19657	2,1623	1,38960	2,3376	1,57688	2,4979	1,77511	2,66640
7,4	2,00148	1,19956	2,1952	1,39596	2,3758	1,58762	2,5444	1,78930	2,7152
7,6	2,02814	1,20247	2,2272	1,40217	2,4130	1,59742	2,5868	1,80323	2,7631
7,8	2,05412	1,20531	2,2574	1,40824	2,4494	1,60362	2,6137	1,81690	2,8101
8	2,07944	1,20832	2,2915	1,41421	2,48529	1,61563	2,6657	1,82766	2,84715
8,2	2,10413	1,21080	2,3188	1,42005	2,5203	1,62571	2,7093	1,84330	2,9016
8,4	2,12820	1,21346	2,3480	1,42575	2,5545	1,63478	2,7486	1,85646	2,9462
8,6	2,15176	1,21606	2,3760	1,43136	2,5882	1,64360	2,7868	1,86920	2,9900
8,8	2,17475	1,21860	2,4046	1,43686	2,6212	1,65248	2,8252	1,88174	3,0332
9	2,19722	1,22134	2,4347	1,44225	2,65350	1,66013	2,8584	1,89117	3,0656
9,2	2,21920	1,22354	2,4589	1,44754	2,6852	1,66949	2,8989	1,90622	3,1174
9,4	2,24070	1,22593	2,4852	1,45274	2,7164	1,67780	2,9349	1,91817	3,1585
9,6	2,26176	1,22828	2,5110	1,45785	2,7471	1,68239	2,9547	1,92994	3,2210
9,8	2,28238	1,23060	2,5366	1,46287	2,7772	1,69402	3,0051	1,94170	3,2394
10	2,30259	1,23285	2,5613	1,46780	2,80680	1,70125	3,0364	1,9509	3,2711
10,2	2,32238	1,23507	2,5857	1,47265	2,8359	1,70975	3,0732	1,96425	3,3170
10,4	2,34180	1,23725	2,6097	1,47743	2,8646	1,71744	3,1065	1,97537	3,3443
10,6	2,36085	1,23940	2,6330	1,48215	2,8929	1,72501	3,1393	1,98634	3,3724
10,8	2,37954	1,24150	2,6565	1,48675	2,9205	1,73246	3,1716	1,99716	3,4302
11	2,39790	1,24331	2,6764	1,49130	2,94780	1,74120	3,2094	2,0045	3,4554
11,2	2,41591	1,24553	2,7008	1,49579	2,9747	1,74709	3,2349	2,01839	3,5033
11,4	2,43361	1,24762	2,7238	1,50030	3,0018	1,75423	3,2658	2,02880	3,5391
11,6	2,45100	1,24959	2,7455	1,50456	3,0274	1,76130	3,2964	2,03909	3,5745
11,8	2,46809	1,25154	2,7669	1,50885	3,0531	1,76827	3,3266	2,04925	3,6094
12	2,48491	1,25345	2,7879	1,51309	3,0785	1,77405	3,3516	2,0557	3,6316
12,5	2,52572	1,25811	2,8392	1,52341	3,14046	1,79196	3,4292	2,08386	3,7284
13	2,56495	1,26260	2,8886	1,53341	3,2005	1,80825	3,4997	2,10776	3,8107
13,5	2,60268	1,26694	2,9363	1,54308	3,2585	1,82587	3,5760	2,11680	3,8418
14	2,63906	1,27114	2,9825	1,55247	3,3148	1,83948	3,6350	2,15366	3,9686
14,5	2,67414	1,27520	3,0272	1,56157	3,3694	1,85445	3,7018	2,17574	4,0446
15	2,70805	1,27887	3,0676	1,57042	3,4225	1,86902	3,7629	2,19729	4,1187
15,5	2,74084	1,28269	3,1095	1,57902	3,4741	1,88323	3,8244	2,21833	4,1910
16	2,77259	1,28667	3,1533	1,58740	3,5244	1,89709	3,8844	2,23990	4,2653
16,5	2,80336	1,28921	3,1813	1,59556	3,5734	1,91062	3,9430	2,25902	4,3310
17	2,83321	1,29387	3,2326	1,60352	3,6121	1,92384	4,0002	2,27718	4,3935
17,5	2,86220	1,29719	3,2691	1,61129	3,6677	1,93673	4,0560	2,29799	4,4553
18	2,89037	1,30052	3,3057	1,61787	3,7072	1,94940	4,1109	2,31688	4,5301
18,5	2,91777	1,30376	3,3413	1,62628	3,7577	1,96178	4,1645	2,33541	4,5938
19	2,94444	1,30692	3,3751	1,63353	3,8012	1,97390	4,2170	2,35201	4,6509
19,5	2,97041	1,31001	3,4101	1,64061	3,8437	1,98577	4,2684	2,37143	4,7177
20	2,99573	1,31303	3,4433	1,64752	3,8851	1,99742	4,3188	2,38959	4,7802
20,5	3,02042	1,31598	3,4757	1,65434	3,9260	2,00884	4,3683	2,40616	4,8372
21	3,04454	1,31887	3,5076	1,66100	3,9660	2,01994	4,4163	2,42307	4,8956

Weise. Zieht man nämlich in Fig. 14 Parallele zu den Achsen durch die beiden Punkte $p_0 v_0$ und $p v$, so schneiden dieselben auf den Achsen selbst die Abschnitte $v - v_0$ und $p_0 - p$ aus, welche in den Punkten v_0 bzw. p senkrecht zu der Ov bzw. der Op-Achse aufgetragen die rechtwinklig-gleichschenkligen Dreiecke $v v_0 v'$ und $p p_0 p'$ bestimmen. Die Ecken v' und p' dieser Dreiecke liegen aber auf je einer Geraden Ov' und Op', welche mit den Achsen die Winkel ξ und ζ einschliefsen, wobei wegen $\overline{v v_0} = \overline{v' v_0}$ und $\overline{p p_0} = \overline{p' p}$

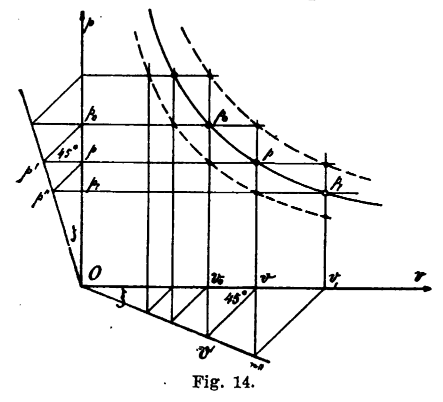


Fig. 14.

$$\operatorname{tg} \xi = \frac{v - v_0}{v_0} \text{ und } \operatorname{tg} \zeta = \frac{p_0 - p}{p},$$

oder auch

$$1 + \operatorname{tg} \xi = \frac{v}{v_0} \text{ und } 1 + \operatorname{tg} \zeta = \frac{p_0}{p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

ist. Da nun die Punkte $p_0 v_0$ und $p v$ auf der gesuchten Polytrope $p v^\mu = p_0 v_0^\mu$ liegen, so folgt auch

$$1 + \operatorname{tg} \zeta = (1 + \operatorname{tg} \xi)^\mu \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27\text{a})$$

Diese Gleichung gilt aber für alle Punkte der Polytrope, deren Verlauf somit durch die beiden Winkel ξ und ζ bzw. die beiden Graden Ov' und Op' und den Ausgangspunkt $p_0 v_0$ bestimmt ist. Man kann daher die Konstruktion der gleichschenklig-rechtwinkligen Dreiecke zu beiden Seiten der Achsenabschnitte $v_0 v$ und $p p_0$ zwischen den Achsen und den Geraden Ov' und Op' fortsetzen, indem man z. B. die Ordinate $p v$ verlängert bis zum Schnitt v'' mit Ov' und dann unter dem Winkel 45° gegen Ov die Linie $v'' v_1$ zieht. Geht man ebenso vom Punkte $p v$ horizontal bis zur Achse Op, weiterhin mit der Neigung von 45° gegen dieselbe bis zum Schnitte p'' auf der Linie Op' und zieht schliefslich durch diesen Punkt p'' eine Parallele zur Achse Ov, so wird dieselbe die zur vorher gefundenen Abszisse v_1 gehörige Ordinate in einem neuen Kurvenpunkte $p_1 v_1$ schneiden. Man

übersieht leicht, dafs auch die anderen Schnittpunkte von Ordinaten und Abszissen Polytropen mit gleichen Exponenten μ zugehören, von denen wir zwei in Fig. 14 punktiert angedeutet haben, so dafs durch das Brauersche Verfahren gleichzeitig eine ganze Schar derartiger Kurven sich ergibt.

Ist umgekehrt der Exponent μ und ein Kurvenpunkt $p_0\, v_0$ gegeben, so kann man einen Winkel, z. B. ξ, willkürlich wählen, und bestimmt dann ζ mit Hilfe von (27a), worauf das Brauersche Verfahren wieder eine beliebige Zahl von Einzelpunkten der gesuchten und der benachbarten Polytropen liefert.

§ 7. Theorie der Luftmaschinen.

Geschlossene und offene Luftmaschinen. Ericsonscher Kreisprozefs. Umwandlungsverhältnis der Wärme in Luftmaschinen. Wirkung des Regenerators. Druckluftanlagen mit Vorwärmung. Kaltluftmaschinen. Anordnung und Arbeitsprozefs der Lehmannschen Heifsluftmaschine.

Die Entwicklungen des letzten Paragraphen setzen uns schon in den Stand, den Arbeitsvorgang einer Gattung von Maschinen zu studieren, welche in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts eine grofse Rolle spielten, jetzt aber nur noch selten zur Anwendung gelangen. Wenn wir diesen Luftmaschinen trotzdem an dieser Stelle eine kurze Erörterung widmen, so geschieht dies einmal darum, weil ihr Arbeitsprozefs sich mit Hilfe der bisher vorgetragenen Lehren leicht und sicher behandeln läfst, also ein schönes Anwendungsgebiet physikalischer Sätze darstellt, dann aber, weil zu erhoffen ist, dafs diesen Maschinen nach Überwindung gewisser praktischer Schwierigkeiten, die wir sehr bald erkennen werden, noch eine Zukunft bevorsteht.

Wir erinnern uns zunächst an die Tatsache, dafs die Luft (oder irgend ein anderes Gas) Arbeit zu leisten bzw. aufzunehmen imstande ist, wenn sie aus einem Zustande $p_1\, v_1\, T_1$ in einen zweiten $p_2\, v_2\, T_2$ übergeht. Mit dem ersten Zustande möge sie nun ein Reservoir (einen sog. Kessel) K_1 verlassen (Fig. 15), in dem der Druck p_1 unverändert aufrecht erhalten wird, und nach der Zustandsänderung in einen zweiten Kessel K_2 mit dem ebenfalls konstanten Drucke p_2 übertreten. Damit diese Drücke sich nicht ändern, ist es natürlich notwendig, dafs dem ersten Kessel eine der entnommenen gleiche Luftmenge G unter dem

ursprünglichen Drucke p_1 wieder zugeführt bzw. aus dem zweiten Kessel eine der zugeströmten Menge gleiche mit dem Drucke p_2 wieder entzogen wird. Es mufs daher neben dem sog. Arbeitszylinder C_a, in welchem die Luft bei der Expansion von p_1 auf p_2 Arbeit leistet, ein zweiter Kompressionszylinder C_e, der wohl auch als Verdrängerzylinder bezeichnet wird, vorhanden sein, durch welchen unter Arbeitsaufnahme die Luft in den ersten Kessel zurückgeführt wird. Der Kompressorzylinder möge nun die Luft mit dem Zustande $p_2 v_3 T_3$ ansaugen und in den Zustand $p_1 v_4 T_4$ überführen. Während der Arbeitsleistung bzw. Arbeitsaufnahme in den Zylindern findet nun meistens keine Wärmezu- oder Abfuhr statt, so dafs diese Vorgänge adiabatisch verlaufen. Würden die beiden Zylinder alsdann dieselben Dimensionen besitzen und auch in den Kesseln keine Wärmeaufnahme bzw. Abgabe seitens der Luft erfolgen, so würde der Prozefs in jedem Zylinder wegen $v_3 = v_2$, $T_3 = T_2$ bzw. $v_4 = v_1$, $T_4 = T_1$ genau die Umkehrung des im anderen verlaufenden darstellen, also aus dem ganzen System keine Arbeit gewonnen werden können. Sind dagegen die Volumina beider Zylinder verschieden, so mufs, damit in beiden gleichzeitig dieselbe Luftmenge G expandiert bzw. verdichtet wird, auch

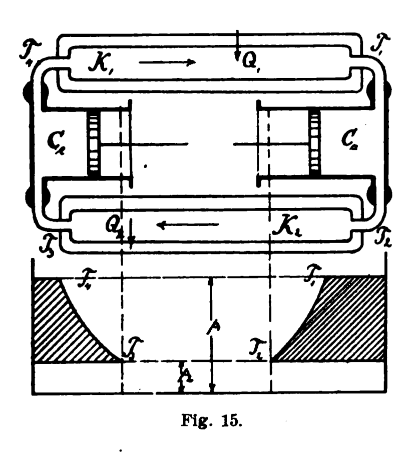


Fig. 15.

$$T_1 > T_4 \text{ und } T_2 > T_3$$

sein, d. h. es mufs der Luft im Kessel K_1 die Wärmemenge

$$Q_1 = G c_p (T_1 - T_4) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

zugeführt und im Kessel K_2 die Wärme

$$Q_2 = G c_p (T_2 - T_3) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

entzogen werden. In der Praxis geschieht diese Wärmezufuhr durch Heizung der Luft im Kessel K_1 entweder unter Umspülung des von der Luft G durchströmten Teiles mit einem Heizkörper (z. B. den Verbrennungsgasen einer Feuerung) oder auch durch

Einleitung von meist flüssigen Brennstoffen in den Luftraum selbst, wo sie mit dem Sauerstoff der Luft sich chemisch verbinden und durch die freiwerdende Verbrennungswärme das Ganze erwärmen. Dieser letztere Vorgang, nach dem die Maschinen wohl auch als Verbrennungsmotoren bezeichnet werden können, setzt natürlich voraus, dafs die an Stelle der vom Arbeitszylinder nachher ausgestofsenen Verbrennungsgase durch Ansaugen frischer Luft im Kompressor ersetzt werden, so dafs hierbei ein geschlossener Kreisprozefs nicht mehr möglich ist. Man unterscheidet darum wohl auch Luftmaschinen mit geschlossenem von solchen mit offenem Kreisprozefs oder kürzer geschlossene und offene Luftmaschinen. Die letzteren sind übrigens bzw. des unteren Druckes p_2 wegen der Luftentnahme aus der Atmosphäre an den Atmosphärendruck gebunden, während für geschlossene Maschinen dieser Druck beliebig gewählt werden kann. Aufserdem darf nicht übersehen werden, dafs infolge der Verbrennung in der Luft deren physikalische Eigenschaften eine Änderung erfahren, die sich in der spezifischen Wärme c_p geltend machen dürfte. Wir wollen darum zunächst von der inneren Verbrennung hier absehen und nur noch den geschlossenen Vorgang weiter verfolgen. Bei demselben wird die Wärmeentziehung im Kessel K_2 gewöhnlich durch Umspülung der Luftleitung mit Kühlwasser durchgeführt, dessen Zuflufstemperatur zugleich die tiefste erreichbare Lufttemperatur im Prozesse darstellt.

Die von der Maschine nach unserer obigen, im wesentlichen von Ericson (1833) vorgeschlagenen Anordnung geleistete Arbeit L_i kann nun nach dem ersten Hauptsatze der Wärmemechanik nichts anderes als das Äquivalent der Differenz $Q_1 - Q_2$ der zu- und abgeleiteten Wärme sein, so dafs wir mit (1) und (2) auch haben

$$A L_i = G c_p (T_1 - T_4 - T_2 + T_3) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

So wichtig dieses Ergebnis vor allem durch seine Einfachheit ist, so reicht es doch weitaus noch nicht zur Beurteilung der Maschine selbst hin. Diese mufs vielmehr an das Verhältnis des Arbeitsäquivalentes und der zugeführten Wärme anknüpfen, die wir uns als im Brennstoff käufliche Energie vorzustellen haben und deren gröfstmögliche Ausnutzung, d. h. Umwandlung in

Arbeit als letztes Ziel den Ingenieuren vorschwebt. Dieses Verhältnis aber ergibt sich aus unseren obigen Formeln zu

$$\frac{A L_i}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 - T_3}{T_1 - T_4} \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

und wird, da $T_1 - T_4 > T_2 - T_3$ sein mufs, damit $A L_i$ überhaupt positiv sein kann, stets einen echten Bruch darstellen. Nun ist aber auch

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} = \frac{T_4}{T_3} \quad \ldots \ldots \quad (5),$$

so dafs wir statt (4) einfacher schreiben dürfen

$$\frac{A L_i}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_3}{T_4} = 1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} \quad \ldots \quad (6)$$

Hieraus erkennt man, dafs die Umwandlung der zugeführten Wärme in Arbeit um so vollständiger wird, je gröfser das Druckverhältnis $p_1 : p_2$ in den beiden Kesseln ausfällt, während der Absolutwert der Drucke selbst gar nicht in Frage kommt. Daraus folgt, dafs man den Ericsonschen Arbeitsprozefs mit irgend einem Gas auf unendlich verschiedene Arten bei vorgelegten Temperaturen durchführen kann, je nachdem man eine der beiden Pressungen willkürlich wählt.

Im übrigen bietet die Berechnung einer solchen Luftmaschine keine Schwierigkeit. Sieht man z. B. die beiden oberen Temperaturen T_1 und T_4 durch die entsprechenden des Heizkörpers als gegeben an, und beachtet, dafs auch die tiefste Temperatur T_3 durch das Kühlwasser vorgeschrieben ist, so folgt aus diesen dreien zunächst mit (5) die Temperatur T_2 und aus (6) das theoretische Umsetzungsverhältnis der zugeführten Wärme. Setzt man nun die Gesamtleistung der Maschine in Pferdestärken (1 PS = 75 Sek.-mkg = 270000 mkg pro Stunde = 637 WE pro Stunde) fest, so ergibt (6) weiterhin die zugeführte Wärme

$$Q_1 = \frac{A L_i}{1 - \frac{T_2}{T_1}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (6a)$$

und (1) endlich die zur Energieumwandlung in der Maschine notwendigerweise in der Zeiteinheit zirkulierende Luftmenge G.

Beispielsweise sollen Heizgase von $T_1 = 1500^{\circ}$ (entspr. $\tau_1 = 1227^{\circ}$ C) soweit ausgenützt werden, dafs sie mit $T_4 = 500^{\circ}$ (entspr. $\tau_4 = 227^{\circ}$ C) in einem Schornstein entlassen werden, während Kühlwasser von $T_3 = 285^{\circ}$ ($\tau_3 = +12^{\circ}$) in ausreichender Menge zur Verfügung steht. Identifizieren wir diese Temperaturen mit den Grenztemperaturen der in der Maschine zirkulierenden Luft, was theoretisch wenigstens möglich ist, so ergibt sich durch (5) sofort die Endtemperatur der adiabatischen Expansion im Arbeitszylinder

$$T_2 = T_3 \frac{T_1}{T_4} = 285 \cdot \frac{1500}{500} = 855^{\circ}$$

entspr. $\tau_2 = 582^{\circ}$ C und weiter das Umsetzungsverhältnis

$$\frac{A L_i}{Q_1} = 1 - \frac{285}{500} = 0{,}43.$$

Soll die Maschine nun 100 PSi leisten, so entspricht dies einem Wärmeäquivalent von stündlich

$$A L_i = 63700 \text{ WE},$$

erfordert also nach (6 a) eine stündliche Wärmezufuhr von

$$Q_1 = \frac{63700}{0{,}43} \backsim 148000 \text{ WE}$$

und mit $c_p \backsim 0{,}24$ eine Luftzirkulation von

$$G = \frac{Q_1}{c_p (T_1 - T_4)} = \frac{148000}{0{,}24 \cdot 1000} \backsim 620 \text{ kg pro Stunde,}$$

oder rd. 0,17 kg pro Sekunde. Unter der weiteren Voraussetzung, dafs die Kolben der beiden Zylinder gleichzeitig hin- und hergehen, bestimmt sich das Volumenverhältnis der Zylinder gleich demjenigen der spezifischen Luftvolumina beim Verlassen des Arbeitszylinders und beim Ansaugen durch den Kompressor zu

$$\frac{V_2}{V_3} = \frac{G v_2}{G v_3} = \frac{T_2}{T_3} = \frac{855}{285} = 3.$$

Denselben Wert besitzt dann auch das Verhältnis der Arbeiten im Expansions- und Kompressorzylinder, während sich das Druckverhältnis der beiden Kessel nach der Tabelle IV aus dem Temperaturverhältnis $T_1 : T_2 = 2{,}327$ für $\mu = \varkappa = 1{,}41$ zu

$$\frac{p_1}{p_2} = 18{,}4$$

ergibt, und der mittlere Druck in beiden Zylindern gleich grofs, nämlich

$$p_m = 4{,}18\, p_2$$

wird.

Aus dem vorstehenden Beispiel erkennt man übrigens sofort, dafs der Ericsonsche Prozefs noch verbesserungsfähig ist, da die aus dem Arbeitszylinder mit einer absoluten Temperatur von $T_2 = 855^0$ entweichende Luft sehr wohl imstande wäre, noch weiterhin zur Arbeitsleistung herangezogen zu werden. Dies kann z. B. dadurch geschehen, dafs man mit ihr den oberen Kessel einer zweiten Maschine heizt, anstatt den Wärmeüberschufs durch das Kühlwasser ungenutzt fortzuleiten. Einfacher noch erscheint die Vorwärmung der den Kompressorzylinder mit T_4 verlassenden Luft auf $T_2 > T_4$ durch diese Wärme, wodurch die der Maschine von aufsen zuzuführende Wärme sich auf

$$Q_1' = G c_p (T_1 - T_2) \quad \ldots\ldots \quad (7)$$

ermäfsigt. Man hat zu diesem Zwecke nur notwendig, zwischen den Kompressor und den Heizkessel einen Wärmeaustauschapparat oder Regenerator einzuschalten, in welchem die vom Arbeitszylinder entweichende Luft ihren Wärmeüberschufs an die den Kompressor verlassende abgibt. Nach diesem Wärmeaustausch tritt die Luft mit der Temperatur T_4 in den Kühlkessel, wo ihr nur noch die Wärmemenge

$$Q_2' = G c_p (T_4 - T_3) \quad \ldots\ldots \quad (8)$$

zu entziehen ist. Dadurch aber wird das Umsetzungsverhältnis der Wärme

$$\frac{AL_i}{Q_1'} = \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'} = 1 - \frac{T_4 - T_3}{T_1 - T_2},$$

oder wegeu (5)

$$\frac{AL_i}{Q_1'} = 1 - \frac{T_3}{T_2} = 1 - \frac{T_4}{T_1} \quad \ldots\ldots \quad (9)$$

Solange nun $T_4 < T_2$, so ist auch (siehe Gl. (6),

$$\frac{AL_i}{Q_1'} > \frac{AL_i}{Q_1} \quad \ldots\ldots \quad (9a)$$

d. h. das Umsetzungsverhältnis der Wärme steigt durch die Regenerierung. Setzt man die oben gewonnenen Zahlenwerte in die Formel (9) ein, so erhält man in der Tat für dieses Verhältnis unter Anwendung des Regenerators den Wert 0,66 gegenüber den ohne Regenerierung ermittelten von 0,43.

Der Zusammenhang dieser beiden Prozesse wird besonders deutlich, wenn man die Indikatordiagramme beider Zylinder

zu einer einzigen Figur 16 vereinigt, in welcher die Fläche $p_2\, T_2\, T_1\, p_1$ der Arbeit im Expansionszylinder, $p_2\, T_3\, T_4\, p_1$ dagegen der Kompressorarbeit entspricht. Beim Prozefs ohne Regenerator ist auf der oberen Drucklinie die ganze zum Volumenänderung bzw. Temperatursteigerung von T_4 bis T_1 nötige Wärme Q_1 zuzuführen, auf der unteren dagegen die der Kontraktion bzw. Temperatursenkung von T_2 auf T_3 zugehörige Wärme Q_2 der Luft zu entziehen. Schalten wir aber einen Regenerator ein, der einen vollkommenen Wärmeaustausch ermöglicht, und legen in unserem Diagramm durch die Punkte T_2 bzw. T_4 zwei Isothermen, so schneiden dieselben auf der oberen und unteren Drucklinie die Strecken $T_2\, T_4$ ab, denen ein und dieselbe Wärmemenge Q'' entspricht, welche sowohl von Q_1 wie auch von Q_2 abzuziehen ist, ohne dafs an der Arbeit L_i etwas geändert wird. Die Regenerierung erübrigt sich naturgemäfs, wenn die beiden Temperaturen T_2 und T_4 einander gleich werden, oder wenn nach (5)

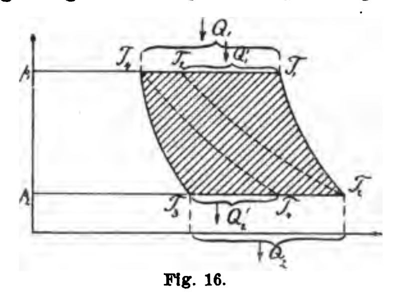


Fig. 16.

$$T_2 = T_4 = \sqrt{T_1\, T_3} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (5a)$$

Alsdann ist das Umsetzungsverhältnis des Ericsonschen Prozesses für vorgelegte obere und untere Temperaturen T_1 und T_3 ein Maximum, da es nach (9a) niemals gröfser sein kann als der einem Prozesse mit Regenerator entsprechende Wert.

Der Regenerator bei Luftmaschinen kennzeichnet sich hiernach als eine Vorrichtung zur Überführung von Wärme zwischen zwei in verschiedenen Zustandsänderungen eines und desselben Kreisprozesses begriffenen Luftmengen. Auf die Einrichtung und Theorie dieser von Stirling (1816) erfundenen Apparate, welche auch in anderen Zweigen der Technik nach den Vorschlägen von F. Siemens eine grofse Bedeutung erlangt haben, werden wir später noch eingehen und begnügen uns daher vorläufig mit der Annahme der Möglichkeit

eines theoretisch vollkommenen Wärmeaustausches durch dieselben.

Dann aber steht gar nichts im Wege, die aus dem Arbeitszylinder mit T_2 austretende Luft im Regenerator auf die tiefste im Prozefs auftretende Temperatur T_3 abzukühlen, womit allerdings die Bedingung verknüpft ist, dafs im Kompressor keine Temperaturerhöhung erfolgt, d. h. dafs die hochgespannte Luft nach Verlassen desselben mit der tiefsten Temperatur wieder in den Regenerator eintritt, um darin auf T_2 erwärmt und schliefslich durch direkte Wärmezufuhr auf die Höchsttemperatur T_1 gebracht zu werden (Fig. 17). Die hiermit geforderte isothermische Kompression setzt nun eine Wärmeentziehung voraus, welche der Kompressorarbeit, wie wir sie im vorigen Paragraphen gesehen haben, gerade äquivalent ist, so dafs wir jetzt für die Wärmezufuhr (von aufsen)

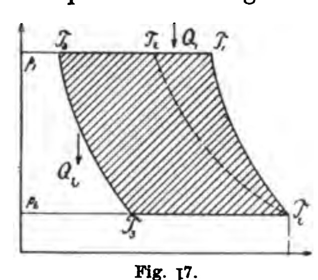


Fig. 17.

$$Q_1 = G\, c_p\, (T_1 - T_2) \quad \ldots\ldots \quad (10)$$

und für die Wärmeentziehung auf der Isotherme

$$Q_2 = A\, G\, p_2 v_3 \operatorname{lgn} \frac{p_1}{p_2} \quad \ldots\ldots \quad (11)$$

haben, während die gesamte Wärmeentziehung auf der unteren Linie konstanten Druckes der oberen wieder zu gute kommt. Nun gilt aber wegen der adiabatischen Expansion im Arbeitszylinder noch immer die Gleichung

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{c_p - c_v}{c_p}} \quad \ldots\ldots \quad (12),$$

so dafs wir auch wegen $p_2 v_3 = R\, T_3$ und $A\, R = c_p - c_v$ an Stelle von (11) schreiben dürfen

$$Q_2 = G \frac{A\, R\, T_3\, c_p}{c_p - c_v} \operatorname{lgn} \frac{T_1}{T_2} = G\, c_p\, T_3 \operatorname{lgn} \frac{T_1}{T_2} \quad \ldots \quad (11\,a)$$

Das Umsetzungsverhältnis der von aufsen dem Prozefs zugeführten Wärme in Arbeit ergibt sich damit zu

$$\frac{A L_i}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_3}{T_1 - T_2} \operatorname{lgn} \frac{T_1}{T_2} \quad \ldots \quad (13)$$

oder, indem wir den natürlichen Logarithmus in eine Reihe entwickeln

$$\frac{A L_i}{Q_1} = 1 - \frac{2\,T_3}{T_1 + T_2}\left\{1 + \frac{1}{3}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2}\right)^2 + \frac{1}{5}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2}\right)^4 + \ldots\right\} \quad (13a)$$

Dieser Ausdruck geht für $T_1 = T_2$ in den Grenzwert

$$\frac{AL_i}{Q_1} = 1 - \frac{2\,T_3}{T_1 + T_2} = 1 - \frac{T_3}{T_1}$$

über, der einem unendlich kleinen Druckverhältnis $p_1 : p_2$ entspricht und durch Steigerung der Maximaltemperatur T_1 bei gegebener tiefster Temperatur T_3 beliebig nahe an 1 gebracht werden kann. Es sei übrigens bemerkt, dafs Luftmaschinen, welche den hier geschilderten Prozefs vollführen, wohl wegen der Schwierigkeit, welche die dauernde Wirkung hoher Temperaturen im Arbeitszylinder für den Betrieb mit sich bringt, bisher noch nicht ausgeführt worden sind.

Dagegen hat eine vereinfachte Modifikation zeitweilig eine gewisse Bedeutung und zwar in den sog. Druckluftanlagen erlangt, welche allerdings einen offenen Kreisprozefs insofern vollziehen, als die Luft aus dem Arbeitszylinder in die Atmosphäre entweicht, während der gewöhnlich an ganz anderer Stelle (meist in einer Zentralstation befindliche) Kompressor frische Luft ansaugt. Damit ist sofort die untere Temperatur T_3 sowie der Druck p_2 übereinstimmend mit den als konstant anzusehenden atmosphärischen Werten gegeben. Aufserdem aber erscheint es angebracht, um nicht unausgenützte Wärme mit der aus dem Arbeitszylinder entweichenden Luft preiszugeben, auch deren Temperatur der atmosphärischen gleich zu machen, so dafs man im anzustrebenden Idealfalle

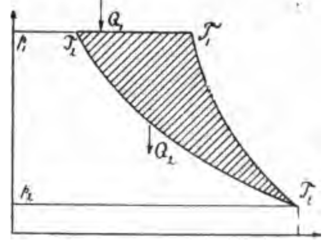


Fig. 18.

$$T_3 = T_2$$

zu setzen hat. Das zusammengesetzte Diagramm nimmt alsdann die einfache Form Fig. 18 an und das Umsetzungsverhältnis

der durch einen sog. Vorwärmer zugeführten Wärme Q_1 ergibt sich zu

$$\frac{AL_i}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1 - T_2} \lg n \frac{T_1}{T_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Mit der höchsten Temperatur T_1 ist dann zugleich auch das Druckverhältnis nach Gl. (12) gegeben, während die Volumina des Kompressors und des Arbeitszylinders (bzw. bei einer gröfseren Zahl der letzteren die Summe derselben) übereinstimmen, wenn keine Luftverluste vorliegen würden. Gerade dieser letztere Mangel und weiterhin die praktische Unmöglichkeit, wirklich isothermisch zu komprimieren, verbunden mit der teilweise unwirtschaftlichen Methode des Aufwandes der Kompressionsarbeit, haben die an die Druckluftanlagen um das Jahre 1890 geknüpften Hoffnungen erheblich herabgestimmt, so dafs dieselben jetzt nur noch selten ausgeführt werden. Für die Beurteilung dieser Anlagen ist besonders der häufig aus den Augen gelassene Umstand bedeutungsvoll, dafs infolge Abführung der Kompressionswärme Q_2 entweder schon in der Zentralstation oder später in der Luftleitung die Luft zu den Vorwärmern ohne einen Energieüberschufs gegenüber der Aufsenluft gelangt. Nur vermöge ihres höheren Druckes ist sie in den Stand gesetzt, erhebliche Mengen neu zugeführter Wärme Q_1 in Arbeit umzuwandeln.

Als Beispiel für dieses Verhalten möge eine Versuchsreihe hier Platz finden, welche der Verfasser vor längerer Zeit an einem kleinen einfachwirkenden Ventildruckluftmotor und einer doppeltwirkenden Rundschiebermaschine in der Versuchsstation für Druckluftanlagen zu Augsburg angestellt hat.[1]) Dieselben wurden während des Versuches mit einem Pronyschen Zaum gebremst und indiziert, während die Lufttemperatur vor und hinter dem Zylinder durch Thermometer und die unter atmosphärischem Drucke entweichende Luft mit einer Gasuhr gemessen wurde. Die Vorwärmung der Luft geschah durch Koksöfen; die Regulatoren der Maschinen waren während der Versuche festgestellt, so dafs die Füllung konstant blieb, während die Umdrehungszahl von Versuch zu Versuch schwankte.

[1]) Siehe: Lorenz, Die Versuchsstation der Kommanditgesellschaft für Druckluftanlagen zu Augsburg. Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure, 1892.

Tabelle V.

Versuche an Luftmaschinen.

Bezeichnung der Maschine	Ventil		Rundschieber	
Dimensionen der Maschine . . . mm	Zyl.-Dm. 100 Hub 120		Zyl.-Dm. 150 Hub 250	
Überdruck der Luft vor der Maschine kg/qcm	6,1	6,0	6,0	6,0
Lufttemperatur » » » °C	148	190	204	181
» hinter » » °C	— 6,3	+ 12	+ 15	+ 56
Umdrehungszahl . . . . in der Minute	191,6	178,4	148,6	150
Bremsleistung . . . . PS_e	0,88	0,79	7,3	0
Mittlerer indiz. Druck . . vorn kg/qcm	2,91	2,86	3,34	0,44
» » » . . . hinten »			2,79	0,67
Indiz. Leistung . . . . PS_i	1,17	1,07	8,65	1,57
Stündl. Luftverbrauch cbm b. atm. Druck u. 0°	16,1	12,2	109,5	37,3
Temperaturgefälle der Luft in der Masch. °C	154,3	178	189	94
Entspr. Wärmeabgabe pro Stunde . WE	764	652	6240	1050
Stündl. Wärmeäquivalent der indiz. Arbeit	745	682	5510	1051

Die teilweise sehr gute Übereinstimmung der beiden letzten Posten dieser Tabelle beruht auf der Gleichung

$$A L_i = G c_p (T_1 - T_2)$$

oder

$$L_i = G c_p \frac{p_2 v_2}{A R} \left(\frac{T_1}{T_2} - 1\right) = G p_2 v_2 \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \left\{\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} - 1\right\},$$

woraus man erkennt, dafs in der Tat die Zustandsänderung der Luft in derartigen Maschinen nahezu adiabatisch verläuft. Dem entspricht auch die Expansionslinie in den Indikatordiagrammen, von denen wir eines der Ventilmaschine in Fig. 19 wiedergeben, durch ihre Anschmiegung an die Adiabate, wobei man allerdings nicht vergessen darf, dafs auch Undichtheiten der Maschine einen erheblichen Einflufs auf die Gestalt der Druckkurven ausüben.

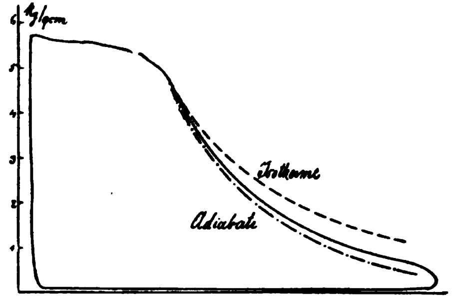


Fig. 19.

Unterläfst man die Vorwärmung, d. h. tritt die Luft mit der atmosphärischen Temperatur T_2 in den Arbeitszylinder ein, so wird sie sich bei der Expansion auf die untere Spannung p_2 erheblich abkühlen und eine Temperatur $T_3 < T_2$ annehmen. Damit sie dann wieder mit der Temperatur T_2 vom Kompressor angesaugt werden kann, ist demnach eine Erwärmung auf der unteren Drucklinie notwendig, so dafs das zusammengelegte Diagramm beider Zylinder die in Fig. 20 dargestellte Form annimmt. Da hierbei die Kompressorarbeit, deren Äquivalent bei isothermischer Kompression vollständig als Wärme Q_1 nach aufsen abgeleitet werden mufs, gröfser ausfällt, als die Expansionsarbeit in anderen Zylindern, so ist, um die Wärme

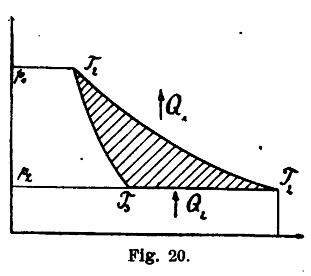


Fig. 20.

$$Q_2 = G c_p (T_2 - T_3) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

auf der unteren Drucklinie aufzunehmen, im ganzen ein Arbeitsaufwand notwendig, der sich sofort aus der Gleichung

$$\frac{A L_i}{Q_2} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} = \frac{T_2}{T_2 - T_3} \lg n \frac{T_2}{T_3} - 1 \quad . \quad . \quad (16)$$

berechnet. Die Wärmeaufnahme bei tiefen Temperaturen hat nun offenbar eine Abkühlung derjenigen Körper zur Folge, welche diese Wärme Q_2 an die in der Maschine zirkulierende Luft abgeben, so dafs man Maschinen, welche einen solchen Prozefs vollführen, den man als Umkehrung des zuletzt besprochenen Vorgangs sofort erkennt, auch als Kühlmaschinen bzw. im speziellen hier vorliegenden Falle als Kaltluftmaschinen im Gegensatz zu den oben besprochenen sog. Heifsluftmaschinen bezeichnet. In der hier geschilderten Form vollzieht sich der Vorgang, wenigstens ideell, wenn der Arbeitszylinder seine Luftfüllung der Rohrleitung einer Druckluftzentrale entnimmt.

Man erkennt übrigens, dafs wir auch allgemein den im Eingang dieses Paragraphen behandelten Ericsonschen Prozefs einfach hätten umkehren können, um eine Kaltluftmaschine zu erhalten, welche imstande ist, zwischen den tieferen Temperaturen T_2 und T_3 die Wärme Gl. (2) aufzunehmen und zwischen

den höheren Temperaturen T_1 und T_4 die Wärme Gl. (1) abzugeben, wozu ein Arbeitsaufwand

$$\frac{A L_i}{Q_2} = \frac{T_1 - T_4}{T_2 - T_3} - 1 = \frac{T_1}{T_2} - 1 = \frac{T_4}{T_3} - 1 \quad . \quad . \quad (17)$$

erforderlich ist. Für die Berechnung einer solchen Maschine sind zunächst die beiden unteren Temperaturen T_2 und T_3 und weiterhin T_4 als gegeben zu betrachten, da die letztere jedenfalls nicht niederer sein darf als die tiefste des zur Wärmeabfuhr benutzten Kühlkörpers (meist Brunnenwasser). Daraus bestimmt sich dann das Umwandlungsverhältnis (17), sowie mit

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}$$

die höchste Temperatur T_1 und das Druckverhältnis, während die zirkulierende Luftmenge sich aus Gl. (2) bei gegebener Kälteleistung Q_2 ergibt. Aus (17) folgt aufserdem sofort, dafs der theoretische Arbeitsaufwand, bezogen auf die Kälteleistung, um so kleiner ausfällt, je weniger die beiden Temperaturen T_4 und T_3 sich unterscheiden bzw. je mehr sich das Druckverhältnis $p_1 : p_2$ der Einheit nähert.

Um über diese Verhältnisse eine Übersicht zu gewinnen, wollen wir den Arbeitsprozefs einer solchen Kaltluftmaschine in einem Zahlenbeispiel verfolgen. Es sei eine zirkulierende Salzlösung, welche in den unteren Heizapparat mit $\tau_2 = -5^0$ ($T_2 = 268^0$) eintritt, auf $\tau_3 = -10^0$ ($T_3 = 263^0$) abzukühlen, während Kühlwasser von $\tau_4 = +10^0$ ($T_4 = 283^0$) in ausreichender Menge zur Verfügung steht. Alsdann folgt zunächst für das Umwandlungsverhältnis

$$\frac{A L_i}{Q_2} = \frac{T_4}{T_3} - 1 = \frac{283}{263} - 1 = 0{,}076,$$

d. h. man kann mit 1 PSi (entspr. 637 WE pro Stunde) eine Kälteleistung von 8376 WE stündlich bei den vorgelegten Temperaturen erreichen. Die Temperatur am Ende der Kompression bestimmt sich dann zu

$$T_1 = T_2 \frac{T_4}{T_3} = 268 \, \frac{283}{263} = 288{,}4 \text{ entspr. } \tau_1 = 15{,}4^0$$

und das Druckverhältnis aus $T_4 : T_3 = 1{,}076$ nach der Tabelle IV durch Interpolation zu $p_1 : p_2 = 1{,}29$.

Um beispielsweise $Q_2 = 100000$ WE stündlich zwischen -5° und -10° aufzunehmen, müfste man sodann eine Luftmenge von

$$G = \frac{100000}{0{,}24 \cdot 5} = \text{rd. } 84\,000 \text{ kg}$$

zirkulieren lassen, was praktisch nur durch Anwendung sehr grofser Drücke durchführbar wäre, um nicht unmäfsig grofse Zylindervolumina, mit denen stets erhebliche Reibungsverluste verbunden sind, zu erhalten. Wichtig ist übrigens noch die Kenntnis der Leistungen des Expansionszylinders L_a und des Kompressors L_c, deren Verhältnis durch dasjenige der Temperaturen $T_2 : T_3 = T_1 : T_4$ gegeben ist, während wir ihre Differenz schon aus

$$\frac{A L_i}{Q_2} = \frac{A(L_c - L_a)}{Q_2} = 0{,}076$$

bestimmen können. Wir haben demnach eine stündliche Leistung in Pferdestärken (N), deren jede 270000 mkg = 637 WE entspricht, von

$$N_i = N_c - N_a = \frac{0{,}076 \cdot 100000}{637} = 12 \text{ PSi}$$

mit einem Verhältnis

$$\frac{N_c}{N_a} = \frac{L_c}{L_a} = \frac{T_2}{T_3} = \frac{268}{263} = 1{,}018,$$

woraus sich ergibt

$$N_c = \frac{268}{5} 12 = 643{,}2 \text{ PSi}$$

$$N_a = \frac{265}{5} 12 = 631{,}2 \text{ PSi}.$$

Der theoretische Arbeitsaufwand erscheint hiernach als die Differenz zweier sehr viel gröfserer Arbeitsbeträge, und darin liegt ein schwerwiegender Nachteil der ganzen Anordnung. Um nämlich die Kompressorarbeit zu leisten, mufs man wegen der Reibungsverluste einen gröfseren, etwa den 1,05 fachen Betrag derselben in die Maschine einleiten, während von der Expansionsarbeit aus demselben Grunde nur etwa der 0,95 fache der Maschine zugute kommt. Die theoretische indizierte Nutzarbeit von $N_i = 12$ PSi erfordert demnach eine effektive Arbeitsleistung von

$$N_e = 643{,}2 \cdot 1{,}05 - 631{,}2 \cdot 0{,}95 = 75{,}8 \text{ PS},$$

ein ganz aufserordentlich schlechtes Resultat trotz der noch recht günstig angenommenen Reibungsverluste von 5 %, an dem auch durch die Wahl starker Drücke nichts geändert werden kann.

Man hat sich daher, um mit dieser Maschinengattung überhaupt praktisch einigermafsen brauchbare Ergebnisse zu er-

zielen, entschlossen, unter bedeutender Steigerung des Kompressionsverhältnisses einmal die tiefste Temperatur bis auf etwa -40^0 herabzudrücken und anderseits eine entsprechende Steigerung der höchsten Temperatur zuzulassen. Dadurch wird natürlich, wie aus (17) hervorgeht, das Verhältnis $A L_i : Q_2$ vergröfsert, die Kälteleistung pro Pferdestärke also herabgezogen, dagegen nehmen aber auch die Arbeitsbeträge der beiden Zylinder erheblich verschiedene Werte an, so dafs wenigstens die Reibungsverluste sich in mäfsigen Grenzen halten. Immerhin wird durch derartige Kompromisse das Gesamtergebnis gegenüber der theoretisch berechneten Leistung so verschlechtert, dafs die Kaltluftmaschine gegenüber der später zu besprechenden Kaltdampfmaschine kaum noch in Frage kommen kann. Dabei haben wir noch ganz von dem schwerwiegenden weiteren Mangel der Kaltluftmaschine abgesehen, der in der Schneebildung des niemals ganz zu vermeidenden Wasserdampfgehaltes der Luft während der Expansion bis zu Temperaturen unter 0^0 C begründet ist und häufig zu Verstopfungen der Maschine führt.

Auch die Heifsluftmaschinen haben in der Praxis vielfach ein von dem Ericsonschen Schema wesentlich verschiedenes Gepräge erhalten, und zwar mit Rücksicht auf eine möglichst kompendiöse Form sowie bequeme Handhabung unter Zurückstellung der wirtschaftlichen Ausnutzung der zugeführten Wärme. Solange es sich um kleine Motoren mit sehr unregelmäfsiger Arbeitsweise handelt, wird dagegen nicht viel einzuwenden sein; natürlich können derartige oft mit prinzipiellen Fehlern behaftete Maschinen heute um so weniger ein wissenschaftliches Interesse erwecken, als sie durch die später zu besprechenden Verbrennungs- oder Feuerluftmaschinen immer mehr verdrängt werden.

Um wenigstens eine Vorstellung von dem vereinfachten Arbeitsprozesse derartiger Maschinen zu geben, wollen wir die noch jetzt am häufigsten vorkommende Anordnung von Lehmann kurz betrachten, bei welcher nur ein Zylinder verwendet wird. Derselbe ist, wie in Fig. 21 ersichtlich, in seinem oberen Teile, in welchem der Arbeitskolben A sich auf und ab bewegen kann, mit einem Kühlmantel K umgeben, während der untere Teil, der sog. Feuertopf, durch die in der Heizkammer H

aufsteigenden Verbrennungsgase einer Feuerung umspült wird. Zwischen beiden Mänteln H und K ist eine isolierende Schicht J eingeschaltet. Die durch den Arbeitskolben nach aufsen abgesperrte Luft im Zylinder kann nun durch den Verdränger C, dessen Stange durch den Arbeitskolben vermittelst Stopfbüchse hindurchgeführt ist, um ihm eine von diesem getrennte Bewegung zu ermöglichen, je nach Bedarf in den verschiedenen Stadien des Arbeitsprozesses nach oben oder unten geschoben werden, wo sie entweder erwärmt oder abgekühlt wird. Natürlich müssen die beiden Kolben A und C so durch Kurbelgetriebe mit der Maschinenwelle in Verbindung stehen, dafs sie niemals miteinander zusammenstofsen können, aufserdem darf der Verdrängerkolben die Wände des Zylinders nicht berühren, damit die Luft durch den übrigbleibenden Ringraum von oben nach unten bzw. umgekehrt strömen kann.

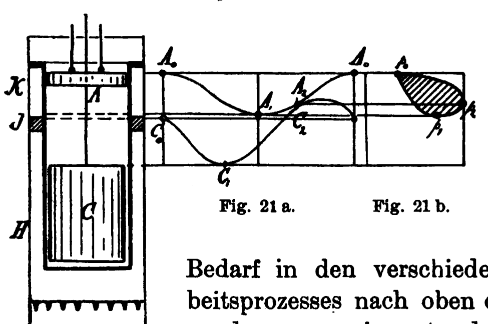


Fig. 21. Fig. 21 a. Fig. 21 b.

Es bietet nun keine Schwierigkeit, sich die Arbeitsweise dieser Maschine klar zu machen, wenn wir uns nur aus der Mechanik erinnern, dafs infolge des an derselben Welle angreifende Kurbelgetriebes beide Kolben angenähert sich nach dem Sinusgesetze bewegen, d. h. dafs die Kolbenwege als Ordinaten in einem Diagramm (Fig. 21a), dessen Abszissen der Zeit proportional sind, Sinuslinien darstellen. Dieselben erscheinen infolge der Schränkung der Verdränger- und Arbeitskurbel gegeneinander derart verschoben, dafs der gröfsten Geschwindigkeit des einen nahezu die geringste des anderen Kolbens entspricht. Dabei ist zu beachten, dafs alle Volumänderungen der eingeschlossenen Luft nur vom Arbeitskolben herrühren, und dafs der Verdränger sich theoretisch ohne jeden Arbeitsaufwand hin und herbewegt.

Wir fassen nunmehr den Arbeitskolben in seiner obersten Lage A_0 ins Auge, dem eine mittlere Lage C_0 des nach unten bewegten Verdrängerkolbens entspricht; der zugehörige Druck

im Zylinder sei p_0. Beide Kolben bewegen sich jetzt abwärts, wobei der Verdränger die Luft aus dem geheizten Raum in den gekühlten schiebt, wo sie vom Arbeitskolben unter Abkühlung verdichtet wird. Bei A_1 kehrt der Arbeitskolben um, der zugehörige Druck sei p_1. Der Verdrängerkolben hat schon vorher mit C_1 seine tiefste Lage eingenommen und bewegt sich, während der Arbeitskolben seinen unteren Totpunkt langsam passiert, rasch nach oben, indem er die eingeschlossene Luft aus dem gekühlten in den geheizten Zylinderraum zurückschiebt. Infolge der Erwärmung in letzterem wird der Druck beim Beginne der Aufwärtsbewegung des Arbeitskolbens noch steigen, bis er einen Maximalwert p_2 etwa bei den zusammen gehörigen Kolbenstellungen A_2 und C_2 erreicht hat. Schliefslich sinkt aber der Druck rasch infolge des überwiegenden Einflusses der Expansion, bis er beim Eintreffen des Arbeitskolbens in seiner oberen Totlage wieder den Wert p_0 annimmt, worauf das Spiel von neuem beginnt.

Das die einzelnen Druckpunkte verbindende Indikatordiagramm ist in Fig. 21b schraffiert dargestellt; die eingezeichneten Druckkurven machen übrigens keinen Anspruch auf eine nur einigermafsen genaue Wiedergabe des tatsächlichen Verlaufs. Ich halte es auch angesichts des überaus verwickelten Zusammenwirkens des Heiz- und Kühlkörpers in allen Perioden des Kreisprozesses für ganz ausgeschlossen, auf rein theoretischem Wege die einzelnen Zustandsänderungen zu bestimmen. Dahingehende Versuche von Slaby, Zeuner und Grashof[1]) gründen sich jedenfalls auf Voraussetzungen, welche mit der Wirklichkeit kaum übereinstimmen, wie z. B. die Annahme, dafs oberhalb des Verdrängers stets eine konstante niedere, unterhalb desselben eine ebenso unveränderliche höhere Temperatur herrscht, zwischen denen der Vorgang sich abspielen soll.

Auch wenn wir uns einen Regenerator eingeschaltet denken, welcher die Luft auf ihrem Wege vom geheizten nach dem gekühlten Raume bzw. umgekehrt zu passieren hätte, würde noch immer die Schwierigkeit bestehen, dafs die der Zustandsänderung unterworfene Luft keinen homogenen Körper darstellt, da die

---

[1]) Siehe u. a. die Schriften: Zeuner, Techn. Thermodynamik, 2. Aufl. 1900; Grashof, Theoretische Maschinenlehre. Bd. III. 1890.

im gekühlten Raume, im Regenerator und im geheizten Raume befindlichen Teile] verschiedene Temperaturen besitzen und daher sich neben der äufseren Wärmezufuhr und -entziehung unter ihnen beständig ein Wärmeaustausch vollziehen wird.

§ 8. Das Gleichgewicht der Atmosphäre.

Bedingungen für das mechanische und thermische Gleichgewicht der Atmosphäre. Temperaturänderung mit der Höhe. Barometrische Höhenmessung. Höhe der Erdatmosphäre und Zerstreuungstemperatur an der Erdoberfläche. Ausdehnung der Betrachtung auf die Atmosphären beliebiger Weltkörper.

In der gasförmigen Hülle unseres Planeten, die wir als Atmosphäre bezeichnen, beobachten wir im allgemeinen keinen Ruhezustand, sondern fast immer Bewegungen, welche sich an den in der Luft schwimmenden Wolken verraten. Wenn wir darum von einem Gleichgewicht der Atmosphäre reden, so kann es sich nur um einen mittleren Idealzustand handeln, welcher durch die Bewegungserscheinungen zwar fortwährend gestört wird, den die atmosphärische Luft aber beim Aufhören der Störungsursache ebenso einzunehmen bestrebt ist, wie ein ausgelenktes Pendel seine Ruhelage. Dies geht schon aus der grofsen Beständigkeit der jährlichen Mittelwerte des Druckes und der Temperatur für jeden beliebigen Ort der Erdoberfläche hervor, während allerdings innerhalb dieser Zeiträume erhebliche Schwankungen dieser Gröfsen beobachtet werden. Die nachstehenden Untersuchungen beschränken sich auf den so geschilderten Normalzustand der Atmosphäre und bilden daher die Grundlage der statischen Meteorologie, während die sog. dynamische Meteorologie, welche die erwähnten Bewegungserscheinungen und mit ihnen die Schwankungen des Luftdruckes, der Temperatur usw. auf ihre Ursachen zurückzuführen sucht, uns hier zu weit führen würde. Weiterhin wollen wir vorläufig noch von dem stets vorhandenen Wasserdampfgehalte der Atmosphäre absehen, und dessen Einflufs auf die Erscheinungen einer späteren Untersuchung vorbehalten.

Der zu untersuchende Gleichgewichtszustand der Atmosphäre unterscheidet sich nun nicht unwesentlich von den beiden von uns beobachteten Zuständen vollkommener Gase, indem sowohl

der Druck als auch die Temperatur der Luft erfahrungsgemäfs mit zunehmender Entfernung vom Erdboden sinken, so dafs also eine vertikale Luftsäule, die wir hier betrachten wollen, nicht als homogener Körper angesehen werden darf. Schneiden wir aus dieser Luftsäule in der Höhe h über dem Erdboden eine horizontale Scheibe von der Dicke dh heraus Fig. 22, so erkennen wir zunächst, dafs der gesamte Druck auf der unteren Fläche dieser Scheibe vom Querschnitte F um das Gewicht der Scheibe selbst gröfser sein wird als der Druck auf die obere Fläche derselben. Bezeichnen wir demnach den Druck in der Höhe h mit p und das spezifische Gewicht der Luft an dieser Stelle mit γ, so folgt

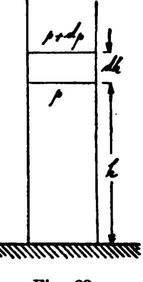


Fig. 22.

$$F\,dp = -F\gamma\,dh$$

oder wegen $v\gamma = 1$ auch

$$v\,dp = -dh \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

bzw.

$$\frac{dp}{p} = -\frac{dh}{RT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1a)$$

Diese Differentialgleichung zwischen den drei Variabelen v, p und h, von denen wir eine auch durch die Temperatur aus der Zustandsgleichung $pv = RT$ ersetzen könnten, wird nun erst integrabel, wenn wir die Zustandsänderung der Luft mit der Höhe kennen. Hierzu gelangen wir aber durch die folgende Überlegung: Das Gleichgewicht eines beliebigen Systemes erleidet nämlich bei der Ortsveränderung eines Teiles desselben keine Störung, wenn mit derselben keine äufsere Arbeitsleistung verbunden ist, der Energieinhalt des ganzen Systems mithin durch diese Ortsveränderung keine Änderung erfährt. Transportieren wir demnach z. B. G kg Luft von der Höhe h_0 nach $h > h_0$, so wird dabei die Hubarbeit $G\,(h - h_0)$ von der Luft G selbst zu bestreiten sein, damit das Gleichgewicht des ganzen Systems nicht gestört wird. Denken wir uns also die Luftmenge G vom Zustande $p_0 v_0 T_0$ in der Höhe h_0 in einem Zylinder durch einen Kolben abgesperrt und ganz langsam in die Höhe gehoben, so wird sie unter Abgabe von Expansionsarbeit in der Höhe h den Zustand $p v T$ erreichen, der mit dem dort herrschenden Zustand

der Atmosphäre identisch sein mufs, damit die Luft ohne weiteres aus dem Zylinder entlassen werden kann. Da nun die Höhe h beliebig ist, so mufs der Zustand der eingeschlossenen Luft in jeder Höhe mit dem der Umgebung übereinstimmen, d. h. es darf kein Wärmeaustausch zwischen der Luft im Zylinder und der Aufsenluft stattfinden. Dies aber ist nur möglich, wenn die Expansion im Zylinder adiabatisch[1]) erfolgt, womit zugleich ausgesprochen ist, dafs auch die Temperatur der Aufsenluft mit dem Drucke bzw. dem spez. Volumen nach dem Gesetz der Adiabate variiert. Wir haben demnach in Gl. (1) zu setzen

$$p v^{\varkappa} = p_0 v_0^{\varkappa} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

womit dieselbe übergeht in

$$p_0^{\frac{1}{\varkappa}} v_0 \frac{dp}{p^{\frac{1}{\varkappa}}} = -dh.$$

Die Integration dieser Gleichung führt uns auf

$$\frac{\varkappa}{\varkappa - 1} p_0 v_0 \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} = C - h,$$

oder wegen

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} = \frac{T}{T_0}; \; p_0 v_0 = R T_0 \text{ und } \frac{\varkappa - 1}{\varkappa} = \frac{c_p - c_v}{c_p} = \frac{AR}{c_p}$$

auf

$$c_p T = A (C - h)$$

Da für $h = h_0$, $T = T_0$ ist, so kann das Ergebnis auch in der Form

$$c_p (T - T_0) = A (h_0 - h) \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

geschrieben werden. Auf der rechten Seite dieser Gleichung steht ersichtlich das Äquivalent der Hubarbeit für 1 kg Luft; auf der anderen dagegen eine Wärmemenge, für die man auch

[1]) Auf diese Tatsache wurde zuerst von Reye in der Abhandlung: »Über vertikale Luftströme in der Atmosphäre«, Zeitschr. f. Mathematik und Physik, 1864, hingewiesen. Siehe auch den Anhang in dessen Buch: »Die Wirbelstürme, Tornados und Wettersäulen«, Hannover 1872 und Ritter: »Ingenieurmechanik«, 3. Aufl. 1899. S. 534 u. ff.

$$c_p \ (T - T_0) = \frac{A\varkappa}{\varkappa - 1} \, p_0 v_0 \left\{ \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} - 1 \right\}$$

setzen kann und welche somit der in unserem Hilfszylinder von der Luft geleisteten Expansionsarbeit (einschliefslich der Beträge zum Ansaugen und Herausschieben) äquivalent ist. Die Gl. (3) sagt also nichts anderes aus, als die schon oben aus der Aufrechterhaltung des Gleichgewichtes geforderte Übereinstimmung der Expansionsarbeit mit der Hubarbeit der Luft, womit dann schon der adiabatische Verlauf dieses Hilfsvorganges und das Gesetz der Temperaturabnahme mit der Höhe im Gleichgewichtszustand der Atmosphäre gegeben sind.

Dabei darf übrigens nicht unerwähnt bleiben, dafs bei dieser Schlufsweise die infolge der Temperaturabnahme nach oben hin unvermeidliche Wärmebewegung in gleicher Richtung stillschweigend aufser acht gelassen wurde. Beachten wir jedoch, dafs im Ruhezustande durch jeden Querschnitt der vertikalen Luftsäule dieselbe Wärmemenge in der Zeiteinheit hindurchströmen mufs, so kann davon nirgends eine Anhäufung bzw. Wärmezufuhr hergeleitet werden und somit bleibt, da auch die Luftsäulen untereinander keinen Anlafs zum Wärmeaustausch haben, nur eine adiabatische Zustandsänderung beim Fortschreiten in der Vertikalen möglich. Mit derselben ist natürlich auch wie Gl. (3) lehrt, die Temperaturabnahme mit der Höhenzunahme gegeben, und zwar entspricht 1^0 der ersteren eine konstante Steigung um $\frac{c_p}{A} = 424 \cdot 0{,}2377 = 100{,}8$ m. Würde sich also die Atmosphäre stets im Gleichgewichte befinden, so würde die Formel (3) zugleich eine überaus einfache Höhenmessung lediglich mit Hilfe des Thermometers ermöglichen. Dieselbe dürfte auch leidlich zuverlässig ausfallen, wenn man für die Temperaturen in (3) die Jahresmittel einsetzen würde. Sind die letzteren dagegen, wie in der Regel, nicht bekannt, so empfiehlt es sich zu der allgemeinen Formel (1) bzw. (1a) zurückzukehren und statt der adiabatischen Zustandsänderung mit der Höhe einfach anzunehmen, dafs die Temperatursenkung der Höhenzunahme proportional ist. Bedeutet dann C eine Konstante, so haben wir zu setzen

$$dh = -C\,d\,T \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4),$$

womit (1a) übergeht in

$$\frac{dp}{p} = \frac{C}{R}\frac{dT}{T}.$$

Die Integration dieser Formel liefert nun

$$\lg n \frac{p}{p_0} = \frac{C}{R} \lg n \frac{T}{T_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

also die Gleichung einer polytropischen Zustandsänderung beim Aufsteigen in der Vertikalen.

Nun folgt aber aus (4) auch

$$h - h_0 = C\,(T_0 - T) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4a),$$

so dafs wir statt (5) schreiben dürfen

$$h - h_0 = R\,(T_0 - T)\,\frac{\lg n\, p - \lg n\, p_0}{\lg n\, T - \lg n\, T_0} \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Diese verhältnismäfsig einfache Gleichung liegt nun der sog. barometrischen Höhenmessung zugrunde, welche infolge der nur für kleine Höhenunterschiede zulässsigen Beziehung (4) bzw. (4a) lediglich einen Nährungscharakter besitzt und deshalb auch für grofse Höhenunterschiede leicht zu Fehlern Anlafs bietet. Da in der Formel die Drucke p und p_0 der Luft an den Beobachtungsstellen nur als Verhältniswert auftreten, so ist ihr Mafsstab gleichgültig, weshalb man auch in (6) unmittelbar die Barometerstände einsetzen darf. Aufserdem darf man bei normalen Temperaturunterschieden angenähert

$$\frac{T - T_0}{\lg n\, T - \lg n\, T_0} = \frac{T + T_0}{2}$$

setzen, wodurch sich (6) vereinfacht in

$$h - h_0 = R\,\frac{T + T_0}{2}\,\lg n\,\frac{p_0}{p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6a)$$

Haben wir z. B. die gleichzeitigen Barometerstände von $p_0 = 750$ mm, $p = 600$ mm, sowie zugehörige Temperaturablesungen von $\tau_0 = +7^\circ$, also $T_0 = 280^\circ$ und $\tau = -3^\circ$, entspr. $T = 270^\circ$, so folgt für den Höhenunterschied der beiden Beobachtungsstellen nach Gl. (6) mit $R = 29{,}3$

$$h - h_0 = 29{,}3 \cdot 10 \cdot \frac{0{,}0969}{0{,}0158} = 1256 \text{ m}.$$

Denselben Wert hätte man auch wegen der Kleinheit der Temperaturdifferenz aus (6a) erhalten.

Die Gl. (3) können wir übrigens auch sofort zur Ermittlung der Höhe der Erdatmosphäre benutzen, wenn wir voraussetzen, dafs diese Höhe so klein gegen den Erdradius selbst ausfällt, dafs wir von der Änderung der Erdbeschleunigung g absehen dürfen. Wir haben alsdann für die Grenze der Atmosphäre $T = 0$ zu setzen, womit, unter T_0 die absolute Temperatur an der Erdoberfläche, für welche $h_0 = 0$ ist, verstanden, (3) übergeht in

$$h = \frac{c_p}{A} T_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3a)$$

Danach würde man mit einer absoluten Oberflächentemperatur der Erde von $T_0 = 280^0$ auf eine Höhe von $h \doteq 0{,}24 \cdot 424 \cdot 280 = 28493$ m oder rund 28,5 km geführt werden, ein Betrag, der in der Tat gegenüber dem Erdradius $r_0 = 6370$ km recht unbedeutend erscheint.

Immerhin dürfte die Kenntnis der genaueren Formel nicht ganz wertlos sein, zumal ihre Ableitung auf genau derselben Grundlage, von der ausgehend wir zu Gl. (3) gelangten, gar keine Schwierigkeiten bereitet. Damit das Gleichgewicht gewahrt bleibt, mufs auch in diesem Falle die Arbeit zur Entfernung der Masse eines Kilogramms Luft von der Erdoberfläche, d. h. im Abstande r_0 vom Erdmittelpunkte nach $r = r_0 + h$ durch die adiabatische Expansion der Luft selbst bestritten werden. Das Wärmeäquivalent der Expansionsarbeit ist natürlich wieder $c_p (T_0 - T)$, unter T_0 jetzt die absolute Temperatur der Luft an der Erdoberfläche verstanden, während T wieder der Höhe h, also der Entfernung r vom Erdmittelpunkte entspricht. Bezeichnen wir nun mit k einen konstanten Faktor, so ist die Arbeit zur Entfernung der Masse $m = \frac{G}{g}$ (nach Bd. I, S. 253) gegeben durch[1])

[1]) Dabei ist vorausgesetzt, dafs die Masse der Atmosphäre selbst gegenüber der übrigen Erdmasse verschwindend klein sei, was in der Tat und zwar in viel höherem Mafse zutrifft als für das Verhältnis der Atmosphärenhöhe zum Erdradius. Weiterhin haben wir in den obigen Betrachtungen die Eigendrehung der Erde und damit die auch der Atmosphäre zukommende Zentrifugalbeschleunigung als unerheblich vernachläfsigt.

$$L = km\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r}\right) = k\frac{G}{g}\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r}\right)$$

Weiterhin ist aber die Anziehungskraft der Erde auf das Gewicht G kg mit diesem selbst an der Erdoberfläche identisch, so dafs wir nach dem Newtonschen Gesetze haben

$$G = k\frac{m}{r_0^2},$$

woraus

$$L = G r_0^2 \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r}\right)$$

resultiert. Für die Masse von $G = 1$ kg vereinfacht sich diese Formel in

$$L = r_0^2 \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r}\right)$$

und wir erhalten, indem wir das Äquivalent dieser Arbeit demjenigen der Expansionsarbeit der Luft gleich setzen,

$$c_p (T_0 - T) = A r_0^2 \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r}\right) \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

als die gesuchte genauere Formel an Stelle von (3). Setzen wir dann noch $r = r_0 + h$, so läfst sich die rechte Seite von (7) zusammenziehen, und wir dürfen auch schreiben

$$c_p (T_0 - T) = A r_0 \frac{h}{r_0 + h} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (7a),$$

woraus schliefslich die Atmosphärenhöhe mit $T = 0$ sich zu

$$h = \frac{r_0 c_p T_0}{A r_0 - c_p T_0} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

ergibt. In dieser Formel ist nun, wenigstens für die Erde, $A r_0$ sehr viel gröfser als $c_p T_0$, so dafs die einfachere Gl. (3a), welche durch Vernachlässigung dieses letzteren Gliedes im Nenner aus (8) hervorgeht, für die Erdatmosphäre vollkommen ausreicht.

Aus (7) läfst sich weiterhin diejenige Oberflächentemperatur der Erde berechnen, welche zu einer Zerstreuung, d. h. zum Verlust der Atmosphäre in den Weltenraum führen müfste. Man braucht hierfür nur $T = 0$ und $r = \infty$ entsprechend der

unbegrenzten Ausbreitung des Gases zu setzen und erhält sodann für die absolute Zerstreuungstemperatur T_0 an der festen Erdoberfläche

$$T_0 = \frac{A r_0}{c_p} = \frac{1}{424} \cdot \frac{6\,370\,000}{0{,}2375} = \text{rd. } 63000^{0}\text{C} \quad . \quad . \quad (7b)$$

also einen ganz enormen Wert. Demselben entspricht eine mittlere Molekulargeschwindigkeit, welche sich mit Gl. (6) § 2 sowie wegen $A R = c_p - c_v$ zu

$$[w] = \sqrt{3 g R T_0} = \sqrt{3 g r_0 \frac{A R}{c_p}} = \sqrt{3 g r_0 \frac{c_p - c_v}{c_p}} \quad . \quad (9),$$

also nach Einsetzen des Wertes für r_0 zu $[w] = 7380$ m/sek berechnet. Man könnte nun bei oberflächlicher Überlegung meinen, dafs diese Geschwindigkeit mit derjenigen u identisch sein müfste, welche einem Körper an der Erdoberfläche zu erteilen ist, wenn er nicht wieder zurückkehren soll, und welche man aus der obigen Formel für die zum Hinausschleudern von 1 kg in die Unendlichkeit aufzuwendende Arbeit L mit $r = \infty$, zu

$$u = \sqrt{2 g L} = \sqrt{2 g r_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

erhält. Daraus folgt aber $u = 11\,190$ m/sek, also keine Übereinstimmung mit dem Werte von $[w]$. Die den beiden Geschwindigkeiten entsprechenden kinetischen Energiebeträge stehen vielmehr in dem Verhältnis

$$\frac{[w^2]}{u^2} = \frac{3}{2} \frac{c_p - c_v}{c_p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11),$$

während wir in § 4 Gl. (16) für das Verhältnis der Änderung der kinetischen Molekularenergie J zu derjenigen des Energieinhaltes U

$$\frac{\Delta J}{\Delta U} = \frac{3}{2} \frac{c_p - c_v}{c_v}$$

berechneten. Daraus ist zu schliefsen, dafs die Geschwindigkeit u des in die Unendlichkeit fortgeschleuderten Körpers der Eigenenergie vermehrt um die Arbeit $p_0 v_0 = R T_0$, welche bei Gasen von der nachdrängenden Masse geleistet wird, entspricht. In der Tat hat man nämlich, wenn ΔJ und ΔU mit J und U ver-

tauscht wird, was für vollkommene Gase nach früherem zulässig ist, wegen $U + Apv = (c_v + AR)T = c_p T$

$$\frac{J}{U + Apv} = \frac{3}{2} \frac{c_p - c_v}{c_p}$$

und mit (11)

$$\frac{[w^2]}{u^2} = \frac{J}{U + Apv} \quad \ldots\ldots \quad (11a)$$

Da nun diese Arbeit pv einer sich von der Erdoberfläche entfernenden Gasmasse von 1 kg Gewicht wirklich von ihrer Umgebung mitgeteilt wird, so ist damit auch die anfänglich überraschende Nichtübereinstimmung der Werte von $[w]$ und u für die Zerstreuungstemperatur gelöst, und es geht nicht an, wie es wohl gelegentlich versucht wurde, hieraus die Unzulässigkeit der kinetischen Molekulartheorie der Gase überhaupt zu folgern.

Schliefslich ist es noch von Interesse, die Formel für die Zerstreuungstemperatur auch auf die Atmosphäre beliebiger anderer kugelförmiger Weltkörper auszudehnen, wobei wir wie bei der Erdatmosphäre von dem Einflusse der Eigendrehung des Weltkörpers, also der Zentrifugalbeschleunigung, absehen wollen. Bezeichnen wir dann mit m_0 die Erdmasse, mit r_0 ihren Radius und mit f einen konstanten Faktor (die sog. Gaussche Zahl, siehe Bd. I, S. 158), so ergibt sich das Gewicht der Masse m an der Erdoberfläche nach dem Newtonschen Gesetze zu

$$G = f \frac{m\, m_0}{r_0^2}$$

und ganz analog das Gewicht derselben Masse auf einem Weltkörper von Radius r_1 und der Masse m_1 zu

$$G_1 = f \frac{m\, m_1}{r_1^2} = G \frac{m_1}{m_0} \frac{r_0^2}{r_1^2}.$$

Für die Arbeit zur Entfernung der Masse m von der Oberfläche dieses Weltkörpers bis zum Abstande r haben wir dann

$$L_1 = G_1 r_1^2 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r}\right) = G \frac{m_1}{m_0} r_0^2 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r}\right).$$

Soll diese Arbeit, wie es die Aufrechterhaltung des Gleichgewichts in der Atmosphäre des Weltkörpers erfordert, von der

Menge G selbst geleistet werden, ohne dafs ihr von der Umgebung Energie zugeführt wird, so hat man wieder eine adiabatische Expansion von der Oberflächentemperatur T_1 auf T mit dem Wärmeäquivalent $G\, c_p\, (T_1 - T)$. Sonach dürfen wir allgemein für beliebige Weltkörper an Stelle von (7) schreiben

$$c_p\,(T_1 - T) = A\,\frac{m_1}{m_0}\,r_0^2\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r}\right) \quad . \; . \; . \; . \quad (12)$$

und erhalten hieraus mit $T = 0$ für $r = \infty$ die Zerstreuungstemperatur

$$T_1 = \frac{A}{c_p}\,\frac{m_1}{m_0}\,\frac{r_0^2}{r_1} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (12\,a)$$

Da nun ferner das Produkt aus der spez. Wärme c_p mit dem Molekulargewicht μ vollkommener Gase, eine Konstante a ist, wie wir in § 4 gesehen haben, so wird mit $a = 6{,}85 = \mu\, c_p$ aus (12a)

$$T_1 = \frac{A\,\mu}{a}\,\frac{m_1}{m_0}\,\frac{r_0^2}{r_1} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (12\,b)$$

d. h. die Zerstreuungstemperatur einer Atmosphäre ist dem Molekulargewicht derselben direkt proportional. So würde man z. B. für den Mond mit $m_1 : m_0 = 1 : 88$, und $r_1 : r_0 = 0{,}27$ für eine Wasserstoffatmosphäre mit $\mu = 2$ bzw. $c_p = 3{,}41$ eine Zerstreuungstemperatur von $T_1 = 190^0$ bzw. $\tau_1 = -83^0$ C erhalten.

Kapitel II.

Bewegungserscheinungen vollkommener Gase.

§ 9. Die Fortpflanzung des Schalles in Gasen.

Ausbreitung des Schalles in der Luft. Zurückführung auf periodische adiabatische Zustandsänderungen der Luft. Aufstellung der Gleichungen für sehr kleine Dichtigkeitsschwankungen. Formel von Laplace für die Schallgeschwindigkeit, kinetische Ableitung derselben.

Stören wir an irgend einer Stelle einer sonst homogenen Gasmasse den Gleichgewichtszustand derselben, so pflanzt sich diese Störung erfahrungsgemäfs nach allen Richtungen hin fort und wird schliefslich als Schall durch das Ohr von uns empfunden. Dafs zu dieser Fortpflanzung eine mefsbare Zeit gehört, lehrt schon die Beobachtung etwa eines Steineklopfers, dessen Schläge wir in unmittelbarer Nähe scheinbar zu gleicher Zeit mit dem Auge sehen und mit dem Ohre wahrnehmen, während bei wachsender Entfernung das Gehör zeitlich immer mehr hinter der Gesichtswahrnehmung zurückbleibt. Aufserdem aber bemerken wir mit der Entfernung eine erhebliche Abnahme der Stärke der Gehörempfindung, während die Richtung — wenigstens bei ruhender Luft — keinen merkbaren Einflufs auf die ganze Erscheinung ausübt. Wenn wir nun auch beim Schall eine Luftbewegung nicht wahrnehmen können, so beobachten wir doch, vor allem bei grofser Schallstärke, erhebliche Veränderungen des Druckes der Luft, welche bis zur Zertrümmerung von Glasscheiben z. B. nach Kanonenschüssen oder Explosionen führen können. Jeder Drucksteigerung an einer Stelle entspricht

aber eine Anhäufung von Gasteilchen, also eine Erhöhung der Dichtigkeit, und dieso wiederum hat, da eine Bewegung der Luft im ganzen nicht eintritt, eine Verdünnung in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft zur Folge: Daraus dürfen wir nun schliefsen, dafs der Schall nichts anderes als eine Aufeinanderfolge von Luftverdichtungen und -verdünnungen ist, welche von der Schallquelle, d. h. der Störungsstelle ausgehend sich kugelförmig durch die umgebende homogene Luftmasse mit einer endlichen Geschwindigkeit fortpflanzen. Aus einer Anzahl von weiteren Beobachtungen hat sich nun ergeben, dafs die Schallgeschwindigkeit in der Luft bzw. einem anderen Gase von den Eigenschaften derselben und seinem augenblicklichen Zustande in hohem Grade abhängig ist. Bei der Leichtigkeit der praktischen Beobachtung der Schallgeschwindigkeit dürfen wir von der Kenntnis dieses Zusammenhanges weitere Aufschlüsse über die Eigenschaften der Gase bzw. wertvolle Bestätigungen theoretisch ermittelter Sätze erwarten, so dafs auch in einer technischen Wärmelehre die Theorie der Fortpflanzung des Schalles einen Platz beanspruchen kann.

Dabei wollen wir uns auf die Betrachtung des Vorganges in einer geraden Röhre von konstantem Querschnitte f beschränken, in welcher die Verdichtungen und Verdünnungen der eingeschlossenen Luft parallele Schichten treffen und in der Achsenrichtung der Röhre fortschreiten. Das Material der Röhre sei sowohl für den Schall wie auch für Wärme undurchdringlich, so dafs wir es offenbar mit einer adiabatischen Zustandsänderung zu tun haben. Diese Voraussetzung ist übrigens durchaus nicht etwa willkürlich, sondern deckt sich insofern mit der Wirklichkeit bei kugelförmiger Ausbreitung des Schalles, als an jeder Stelle irgend einer unendlich dünnen Kugelschale um die Schallquelle zu gleicher Zeit derselbe Zustand herrschen mufs, mithin innerhalb dieser Kugelschalen weder eine Fortpflanzung des Schalles noch ein Wärmeaustausch stattfindet. Die Parallelschichten unserer Röhre sind aber nichts anderes als Stücke dieser Kugelschalen, wenn wir uns nur die Entfernung von der Schallquelle hinreichend grofs vorstellen.

Die mit der Röhrenachse Fig. 23 zusammenfallende Fortpflanzungsrichtung des Schalles werde mit x bezeichnet, so dafs dx die

Fig. 23.

Dicke einer elementaren Röhrenschicht vom Querschnitte f ist. Auf der einen Seite der Schicht herrscht in einem gegebenen Momente der Druck p, auf der entgegengesetzten der Druck $p + dp = p + \frac{\partial p}{\partial x}\, dx$. Die Differenz der beiden Drücke erteilt nunmehr der in der Schicht eingeschlossenen Masse $\frac{\gamma}{g} f\, dx$, worin γ das spezifische Gewicht der Luft in der Schicht bedeutet, die Beschleunigung $\frac{du}{dt} = \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial t}$, so dafs die Gleichung

$$pf - \left(p + \frac{\partial p}{\partial x} dx\right) f = \frac{\gamma}{g} f \frac{du}{dt}\, dx = \frac{\gamma}{g} f \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x}\right) dx$$

besteht, in welcher die Differentialquotienten als partielle erscheinen, da nicht nur eine Veränderlichkeit des Druckes p und der Geschwindigkeit u mit der Entfernung x von der Schallquelle, sondern auch mit der Zeit t vorliegt. Unsere Gleichung vereinfacht sich übrigens, da die Geschwindigkeit u im scheinbaren Ruhezustande des ganzen Systems nur kleine Werte um 0 herum annimmt, durch Vernachlässigung des Produktes $u \frac{\partial u}{\partial x}$ in

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{\gamma}{g}\frac{\partial u}{\partial t} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

und gibt in dieser Form eine Beziehung zwischen den abhängigen Veränderlichen p, γ, u sowie den unabhängigen x und t. Eine weitere Gleichung erhalten wir aus der Berechnung der Änderung des spezifischen Gewichtes γ infolge der Schallbewegung. Durch die Fläche f strömt nämlich von links in unsere Elementarschicht im Zeitelement dt die Masse $f \frac{\gamma u}{g} dt$, während auf der anderen Stirnfläche die Masse $\frac{f}{g}\left(\gamma u + \frac{\partial (\gamma u)}{\partial x} dx\right) dt$ gleichzeitig heraustritt. Die darin verbleibende Differenz erhöht den Inhalt der Schicht um $\frac{f}{g}\frac{\partial \gamma}{\partial t} dx\, dt$, so dafs wir weiter schreiben können

$$f \frac{\gamma u}{g} dt - \frac{f}{g}\left(\gamma u + \frac{\partial (\gamma u)}{\partial x} dx\right) dt = \frac{f}{g}\frac{\partial \gamma}{\partial t} dx\, dt$$

oder kürzer

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = -\frac{\partial (\gamma u)}{\partial x} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

Diese Formel ist natürlich nichts anderes als die sog. Kontinuitätsgleichung für ausdehnbare Flüssigkeiten mit der Beschränkung auf Zustandsänderungen und Bewegungen in einer einzigen Richtung. Sind, was für die vorliegende Erscheinung angenähert zutrifft, diese Zustandsänderungen und damit die Schwankungen der Geschwindigkeit u sowohl mit der Zeit als auch mit der Lage nur gering, so können wir unter σ einen kleinen Bruch und γ_0 den Mittelwert von γ verstanden

$$\gamma = \gamma_0 (1 + \sigma) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

setzen. Daraus folgt aber

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \gamma_0 \frac{\partial \sigma}{\partial t} \text{ und } \frac{\partial (\gamma u)}{\partial x} = \gamma_0 \frac{\partial u}{\partial x} + \gamma_0 \frac{\partial (u \sigma)}{\partial x} \quad \ldots \quad (3a)$$

Schwankt nun schon u sehr wenig, so kann der Differentialquotient $\frac{\partial (u \sigma)}{\partial x}$ gegen $\frac{\partial u}{\partial x}$ als kleine Gröfse höherer Ordnung vernachlässigt und kurz

$$\frac{\partial (\gamma u)}{\partial x} = \gamma_0 \frac{\partial u}{\partial x} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3b)$$

geschrieben werden. Mit (3a) und (3b) geht aber (2) über in

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -\frac{\partial u}{\partial x} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2a)$$

oder nach nochmaliger Differentiation nach der Zeit

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} = -\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2b)$$

Um die Geschwindigkeit mit Hilfe dieses Ergebnisses aus Gl. (1) zu eliminieren, müssen wir auch diese Formel nochmals, und zwar nach dem Wege x differenzieren. Vorher aber empfiehlt sich ihre Transformation in

$$\frac{\partial p}{\partial \gamma} \frac{\partial \gamma}{\partial x} = -\frac{\gamma}{g} \frac{\partial u}{\partial t},$$

woraus mit Rücksicht auf (3) sowie unter Vernachlässigung von $\sigma \frac{\partial u}{\partial t}$

$$g \frac{\partial p}{\partial \gamma} \frac{\partial \sigma}{\partial x} = - \frac{\partial u}{\partial t} \quad \ldots \ldots \quad (1a)$$

hervorgeht. In dieser Gleichung kann man den Differentialquotienten $\frac{\partial p}{\partial \gamma}$ unbedenklich als eine Konstante ansehen, so lange es sich (voraussetzungsgemäfs) nur um kleine Änderungen des Druckes und der Dichte handelt. Dann aber folgt durch weitere Differentiation von (1a) nach dem Wege x

$$g \frac{\partial p}{\partial \gamma} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} = - \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t} \quad \ldots \ldots \quad (1b)$$

Ziehen wir schliefslich diese Gleichung von (2b) ab, so ergibt sich als **resultierende Differentialgleichung** für die Schwankung σ des spezifischen Gewichtes

$$g \frac{\partial p}{\partial \gamma} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

Wir hätten natürlich auch ebensogut σ eliminieren können durch Differentiation von (2a) nach x und von (1a) nach t und würden so die der Formel (4) ganz analog gebaute Gleichung für die Geschwindigkeit u

$$g \frac{\partial p}{\partial \gamma} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad \ldots \ldots \quad (5)$$

erhalten haben. Das Resultat unserer Betrachtungen ist also in jedem Falle eine **partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung**, wie sie uns zuerst in der Mechanik (Bd. I S. 446) für die seitlichen Ausschläge eines gespannten Seiles entgegengetreten ist. Das allgemeine Integral derselben ist demnach auch hier, wie man sich leicht durch zweimalige partielle Integration überzeugt,

$$\sigma = f_1 (x + at) + f_2 (x - at) \quad \ldots \ldots \quad (6),$$

worin der Kürze halber

$$\sqrt{g \frac{\partial p}{\partial \gamma}} = a \quad \ldots \ldots \quad (7)$$

gesetzt wurde, während f_1 und f_2 ganz willkürliche Funktionen bedeuten. Man kann daher auch die Dichtigkeitsschwankung σ in zwei Teile $\sigma_1 + \sigma_2 = \sigma$ zerlegen, so zwar, dafs

$$\sigma_1 = f_1(x + a t), \quad \sigma_2 = f_2(x - a t) \quad . \quad . \quad . \quad (6a)$$

wird. Betrachten wir nun zwei gleiche Werte von σ_1, welche zur Zeit t bzw. t' an den Stellen x und x' auftreten, so haben wir offenbar

$$f_1(x + a t) = f_1(x' + a t')$$

oder

$$x - x' = -a(t - t') \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

und ebenso für zwei gleiche σ_2 zu denselben Zeiten und an denselben Stellen

$$x - x' = +a(t - t') \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8a)$$

Daraus folgt weiter, dafs die beiden partiellen Dichtigkeitsschwankungen σ_1 und σ_2 sich längs unserer Röhre nach beiden Seiten mit gleich grofser aber entgegengesetzt gerichteter Geschwindigkeit a fortpflanzen und sich selbst übereinander lagern. Die durch Gl. (7) gegebene Konstante a ist demnach schon die gesuchte Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls, der selbst infolge der sich in gleichen Abständen wiederholenden Dichteschwankungen als eine Wellenbewegung, und zwar wegen der mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit hier gleich gerichteten Schwingungsgeschwindigkeit u als eine longitudinale zu bezeichnen ist. Die konstante Entfernung $x - x'$ zweier in demselben Zustande befindlichen, aufeinander folgenden Rohrquerschnitte heifst alsdann die Wellenlänge, die Zeit $t - t'$, welche die Zustandsänderung zum Durchlaufen der Wellenlänge braucht, die Schwingungsdauer.

Denken wir uns die Röhre von der Schallquelle aus nach einer Seite unendlich ausgedehnt, so brauchen wir nur eine der beiden Gröfsen σ ins Auge zu fassen, um den Vorgang rechnerisch zu verfolgen. Erst wenn wir die Röhre an einem Ende schliefsen, d. h. dort das Fortschreiten der Wellenbewegung verhindern, tritt auch die gegenläufige Welle in Wirksamkeit. Wir erhalten dann ebenso wie bei den Schwingungen eines Seiles Reflexionen an der festen Wand, d. h. dem verschlossenen Ende und infolgedessen stehende Wellen in der Röhre, Erscheinungen,

welche für technische Zwecke nur von untergeordneter Bedeutung sind und daher hier nicht weiter verfolgt werden sollen.

Dagegen ist die Bemerkung nicht unwichtig, daſs die Gl. (7) für die Schallgeschwindigkeit, wie wir von jetzt ab kurz statt Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles sagen wollen, eine ziemlich allgemeine Gültigkeit besitzt. Für Gase läſst sie sich leicht weiter umformen durch Einführung des Wertes von $\frac{\partial p}{\partial \gamma}$, welcher der Adiabate entspricht. Für dieselbe hatten wir, unter $v = 1 : \gamma$ das spezifische Volumen verstanden, die Gleichung

$$p v^{\varkappa} = p_0 v_0^{\varkappa}$$

oder

$$p \gamma_0^{\varkappa} = p_0 \gamma^{\varkappa} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (9),$$

aus der sich sofort

$$\frac{\partial p}{\partial \gamma} = \varkappa \frac{p}{\gamma} = \varkappa p v \quad \ldots\ldots\ldots \quad (9a)$$

ergibt. Danach lautet unser Ergebnis für die Schallgeschwindigkeit in einem Gase

$$a = \sqrt{g \varkappa \frac{p}{\gamma}} = \sqrt{g \varkappa p v} \quad \ldots\ldots \quad (7a),$$

wie zuerst von Laplace (1816) angegeben wurde, nachdem Newton (1687) auf Grund der Annahme, daſs die Verdichtung nach dem reinen Boyleschen Gesetz, also nicht nach der ihm noch unbekannten Adiabate erfolgte, irrtümlich die Formel $a = \sqrt{g p v}$ aufgestellt hatte.

Setzt man in die Gl. (7a) die Werte für Luft bei 0° unter normalem atmosphärischem Drucke, also $p = 10334$ kg/qm, $\gamma = 1{,}293$ kg/cbm sowie $g = 9{,}81$ m/Sek.^{2} ein, so erhält man mit $\varkappa = c_p : c_v = 1{,}41$ eine Schallgeschwindigkeit von 333 m/Sek. in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Da man auch statt (7a) für Gase

$$a = \sqrt{g \varkappa R T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7b)$$

schreiben kann, so erkennt man eine Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit mit der Temperatur, welche durch Beobachtungen von Greely (1890) in hohen Breiten bis zu Temperaturen von —48° bestätigt wurde.

Die Bedeutung der Gl. (7a) für die Wärmelehre liegt indessen weniger in der Berechnung der Schallgeschwindigkeit aus bekannten physikalischen Eigenschaften als vielmehr in der Feststellung des Verhältnisses $\varkappa = c_p : c_v$ aus der experimentell ermittelten Schallgeschwindigkeit, zu welchem Zwecke man in der Physik eine Reihe äufserst scharfer Methoden ausgebildet hat, deren eingehende Besprechung uns allerdings hier zu weit führen würde. Nur soviel sei erwähnt, dafs bei denselben die Schallgeschwindigkeit a meistens nicht direkt gemessen, sondern mit Hilfe von Gl. (8) aus der Wellenlänge $x - x'$ bestimmt wird, welche sich in einer mit dem Gase gefüllten Röhre nach Erregung von Schwingungen von vorher bestimmter Dauer $t - t'$ einstellt. Als Erreger dient dabei meist eine Stimmgabel, während die stehenden Wellen in der Röhre durch eingebrachten Staub, der sich an den Verdichtungsstellen anhäuft, sichtbar gemacht und abgemessen werden können.

Bei unserer Ableitung der Schallgeschwindigkeit sind wir stillschweigend von der Voraussetzung einer stetigen Massenverteilung des Gases in der Röhre Fig. 23 ausgegangen, wodurch wir auf die partielle Differentialgleichung (1) sowie auf die Kontinuitätsgleichung (2) geführt wurden. Da wir nun die Zustandsgleichung vollkommener Gase auch aus der kinetischen Vorstellung entwickeln konnten, dafs dieselben aus lauter einzelnen, regellos durcheinander bewegten Molekülen bestehen, so erscheint es nicht unangebracht, zu prüfen, ob es möglich ist, auf diesem Wege die Formel (7) für die Schallgeschwindigkeit zu entwickeln. Wir gehen dabei von der Zustandsgleichung (5a) in § 2

$$\frac{[w^2]}{3g} = pv$$

aus, in welcher $[w^2] : 2g$ die kinetische Molekularenergie der Gewichtseinheit bedeutet. Dieselbe zerfällt entsprechend den drei Koordinatenrichtungen, von denen keine bevorzugt ist, in drei gleich grofse Teile, so dafs wir, unter $[u]$ die mittlere Molekulargeschwindigkeit in irgend einer Richtung verstanden, auch

$$[u^2] = gpv \quad \ldots \ldots \ldots \quad (10)$$

schreiben können. Mit der hieraus folgenden mittleren Geschwindigkeit müfste sich demnach eine Störung im Gase in

einer bestimmten Richtung fortpflanzen, so dafs wir für die Schallgeschwindigkeit

$$a = [w] = \sqrt{gpv} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10a)$$

erhalten würden. Dies ist aber wieder die von Newton aufgestellte Gleichung, welche, wie Laplace gezeigt hat, nicht mit der Erfahrung stimmt, sondern durch (7) bzw. (7a) zu ersetzen ist. Der Widerspruch erklärt sich sofort durch die Tatsache, dafs Gl. (10a) aus (7) für den Fall isothermischer Zustandsänderungen hervorgeht, während wir es in Wirklichkeit mit adiabatischen zu tun haben.

Jedenfalls befindet sich das Gas während des Durchgangs von Schallschwingungen nicht im Gleichgewichtszustande und darum trifft auch nicht mehr die Voraussetzung einer homogenen Verteilung der Gasmoleküle längs der Fortpflanzungsrichtung des Schalles zu, welche der Formel (10) zugrunde liegt. Wir wollen daher jetzt diese Annahme fallen lassen und in zwei benachbarten gleich grofsen Volumenteilen V der Röhre Fig. 24 verschiedene Zustände pv und $p_0 v_0$ des Gases voraussetzen. Bedeuten n und n_0 die entsprechenden Molekülzahlen, m die Masse eines Moleküls, so folgt

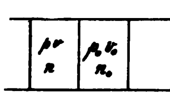


Fig. 24.

$$V = nmgv = n_0 mg v_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Findet nun zwischen den beiden Gewichtsmengen nmg und $n_0 mg$ in den benachbarten Volumen ein Energieaustausch statt, so hat man, da infolgedessen die auf die Gewichtseinheit bezogenen Differenzen

$$\frac{[u^2]}{g} - pv \quad \text{und} \quad \frac{[u_0{}^2]}{g} - p_0 v_0$$

nicht verschwinden,

$$nmg\left(\frac{[u^2]}{g} - pv\right) = n_0 mg\left(\frac{[u_0{}^2]}{g} - p_0 v_0\right) \quad . \quad . \quad (12)$$

zu setzen, oder auch wegen (11)

$$\left(\frac{[u^2]}{v} - \frac{[u_0{}^2]}{v_0}\right) = g\,(p - p_0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12a)$$

Sollen weiterhin die Zustandsänderungen in der Röhre nur verschwindend klein ausfallen, so kann man beim Übergang zu den

Differentialen auch von den Änderungen der Geschwindigkeitsquadrate $[u^2]$ ganz absehen, wenn man an deren Stelle einen Mittelwert für die ganze Röhrenlänge einführt. Alsdann aber wird aus (12a)

$$[u^2]\, d\left(\frac{1}{v}\right) = g\, dp$$

oder mit $v\gamma = 1$ und $[u^2] = a^2$

$$a^2 = g\,\frac{dp}{d\gamma}$$

in Übereinstimmung mit der obigen Gl. (7). Gegenüber der früheren Ableitung hat die letzte allerdings trotz ihrer Einfachheit den Nachteil, dafs sie den periodischen Charakter des ganzen Vorgangs nicht erkennen läfst.

§ 10. Der Ausflufs vollkommener Gase.

Stationäre Strömung von Gasen, Unvereinbarkeit gewöhnlicher Schallschwingungen mit derselben. Ausflufsgeschwindigkeit und Ausflufsmenge. Kritisches Druckverhältnis und Auftreten der Schallgeschwindigkeit. Versuchsergebnisse. Bildung stationärer Schallwellen im freien Strahl.

Die Untersuchungen des letzten Paragraphen boten uns Aufschlufs über periodische Schwankungen des Druckes längs der Achse einer stillschweigend als horizontal angenommenen Gassäule von geringen Querdimensionen, welche sich als Ganzes betrachtet in Ruhe befindet. Die Gleichung, von der wir für die Verfolgung dieser als Schall bezeichneten Schwankungen ausgingen, nämlich

$$-\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\gamma}{g}\frac{du}{dt} = \frac{\gamma}{g}\left(\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

war jedoch an die letztere Bedingung nicht gebunden, sondern gilt allgemein auch für den Fall einer Bewegung des Gasinhaltes der Säule in deren Achsenrichtung. Alsdann dürfen wir natürlich nicht mehr die fortschreitende Geschwindigkeit u des Gases selbst bzw. das Produkt $u\,\frac{\partial u}{\partial x}$ vernachlässigen. Dagegen können wir den auf der linken Seite der Gl. (1) stehenden Druck in zwei Teile

$$p' + p'' = p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

zerlegen, deren Verhältnis zu einander zunächst unbestimmt bleibt, und dementsprechend auch (1) in zwei Gleichungen

$$-\frac{\partial p'}{\partial x} = \frac{\gamma}{g}\frac{\partial u}{\partial t} \quad \text{. . . . . (1a)}$$

$$-\frac{\partial p''}{\partial x} = \frac{\gamma}{g} u \frac{\partial u}{\partial x} \quad \text{. . . . . . . (1b)}$$

zerfällen. Die erste dieser Formeln liefert uns nun, geringe Schwankungen des Druckes und der Dichte vorausgesetzt, die periodische Schallbewegung, die wir im letzten Paragraphen studiert haben, während die zweite der Gesamtbewegung der Gasmasse entspricht. Ist diese letztere stationär, d. h. fliefst durch jeden Querschnitt der Säule in der Zeiteinheit immer dieselbe Gasmasse hindurch, so ist sowohl die entsprechende Geschwindigkeit als auch der zugehörige Druck des Gases an jeder Stelle unabhängig von der Zeit. Wir dürfen deshalb in (1b) die partiellen Differentialquotienten durch totale ersetzen und mit $v\gamma = 1$ sowie unter Weglassung des Index vom Drucke schreiben

$$dp = -\frac{\gamma}{g} u\,du \text{ oder } -v\,dp = \frac{u\,du}{g} \quad \text{. . . . (1c)}$$

Anderseits aber wird mit $\frac{\partial u}{\partial t} = 0$ in Gl. (1a) auch $\frac{\partial p'}{\partial x} = 0$, so dafs jedenfalls Schallschwingungen gewöhnlicher Art mit der stationären Strömung unvereinbar sind. Für die weitere Behandlung der Gl. (1c) nehmen wir nun an, dafs die Gassäule von einer adiathermanen Hülle (Röhre) umgeben sei, in der sie aus einem Reservoir mit dem Zustande $p_1 v_1$ in ein zweites überströmt, in welchem dauernd ein anderer Zustand aufrecht erhalten wird. Als letzteres können wir natürlich auch (siehe Fig. 25) die freie Atmosphäre wählen, so dafs der Ausflufs in dieselbe nur als Spezialfall der hier betrachteten Erscheinung auftritt. Die adiabatische Zustandsänderung vollzieht sich hierbei jedenfalls von dem Gefäfsinnern bis zum Mündungsquerschnitt, während wir das Verhalten der freien

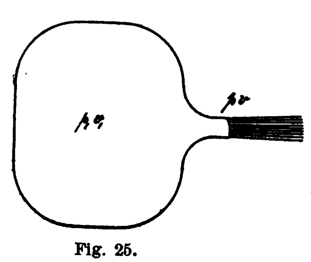


Fig. 25.

Strahlen aufserhalb der Mündung einer späteren Untersuchung vorbehalten wollen. Für den ersteren Vorgang haben wir zwischen dem spezifischen Volumen v und dem Drucke p des Gases die Beziehung

$$p v^{\varkappa} = p_1 v_1^{\varkappa} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3),$$

durch welche die Gl. (1c) sofort integrabel wird und auf

$$\frac{u^2 - u_1^2}{2g} = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} p_1 v_1 \left\{ 1 - \left(\frac{p}{p_1} \right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

führt, wenn u_1 die anfängliche Geschwindigkeit und u die einer beliebigen Stelle der Strömung, wo der Druck p herrscht, entsprechende bedeutet. Befindet sich das Gas in dem Ausflufsgefäfs in Ruhe, so verschwindet u_1 und wir erhalten statt (4) auch

$$u = \sqrt{\frac{2 g \varkappa}{\varkappa - 1} p_1 v_1 \left\{ 1 - \left(\frac{p}{p_1} \right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} \right\}} \quad . \quad . \quad . \quad (4a)$$

Zu der Gl. (4) hätten wir auch auf einem ganz anderen Wege gelangen können, und zwar unter Benutzung der in § 5 abgeleiteter Differentialgleichung (1) für einen bewegten Körper. Setzen wir in dieser Formel

$$dQ = AG \left(dU + \frac{dL}{G} + \frac{u\,du}{g} \right)$$

im Einklang mit unserer Annahme einer adiabatischen Zustandsänderung $dQ = 0$, so vereinfacht sie sich zunächst in

$$dU + \frac{dL}{G} + \frac{u\,du}{g} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Weiter haben wir aber für vollkommene Gase gefunden, dafs Änderungen der Eigenenergie nach Gl. (5a) in § 6 durch

$$dU = \frac{c_v}{AR} d(pv) = \frac{d(pv)}{\varkappa - 1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

bestimmt sind. Beachten wir schliefslich, dafs bei der stationären Fortbewegung das Gasgewicht G von der nachdrängenden Masse die Arbeit $pV = Gpv$ aufnimmt, während es vor sich her andere Massen mit dem Arbeitsaufwande $pV + d(pV) = Gpv + Gd(pv)$ verdrängen mufs, so folgt für die vom Gase zu leistende äufsere Arbeit

$$dL = G(pv + d[pv]) - Gpv = Gd(pv) \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Führen wir diesen Ausdruck mit (6) in die Bewegungsgleichung (5) ein, so geht dieselbe über in

$$\frac{u\,du}{g} + \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\, d\,(pv) = 0 \quad \ldots\ldots \quad (5a)$$

und ergibt durch Integration

$$\frac{u^2 - u_1^2}{2\,g} = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}(p_1 v_1 - p\,v) = \frac{\varkappa R}{\varkappa - 1}(T_1 - T) \quad . \quad (8)$$

oder wegen $A R = c_p - c_v$

$$A\,\frac{u^2 - u_1^2}{2\,g} = c_p\,(T_1 - T) \quad \ldots . \quad (8a)$$

Diese Gleichungen, welche mit Benutzung von (3) sofort in (4) übergeführt werden können, lassen nun eine praktisch wichtige Folgerung zu. Denkt man sich nämlich das Gas aus einem Reservoir, in dem es sich im Ruhezustande befindet, wo also $u_1 = 0$ ist, in ein zweites adiabatisch übertreten, in dem ebenfalls keine Bewegung mehr herrscht, so wird mit $u^2 - u_1^2$ nach Gl. (8) auch die Temperaturdifferenz $T_1 - T$ verschwinden. Da nun bei jeder Ausströmung dieser endliche Ruhezustand wieder erreicht wird, so kann man durch diesen Vorgang eine Abkühlung überhaupt nicht erzielen, trotzdem während der Bewegung die Temperatur des Gases, welche man übrigens nur durch ein mit gleicher Geschwindigkeit in demselben fortbewegtes Thermometer experimentell feststellen könnte, um so tiefer gegen die anfängliche sinken mufs, je höher die Strömungsgeschwindigkeit ist. Befand sich das Gas im Ausströmungsgefäfs in Ruhe, so ergibt sich, unter F den Mündungsquerschnitt verstanden, mit $u_1 = 0$ in (4) sofort die in der Zeiteinheit ausströmende Menge G zu

$$G = F u \gamma \quad \ldots\ldots\ldots \quad (9),$$

worin γ das spezifische Gewicht des Gases im Augenblicke des Passierens der Mündung bedeutet. Es erscheint darum zweckmäfsig, auch in der Formel (4a) den Zustand in der Mündung soweit als möglich hervortreten zu lassen. Zu diesem Zwecke setzen wir nach der Adiabate

$$p_1 v_1 = p\,v \left(\frac{v}{v_1}\right)^{\varkappa - 1} = p\,v \left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}$$

und erhalten jetzt aus (4)

$$u = \sqrt{\frac{2g\varkappa}{\varkappa - 1} pv \left\{ \left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} - 1 \right\}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4\,b)$$

Hierin bedeutet aber

$$a = \sqrt{g\varkappa pv}$$

die Schallgeschwindigkeit, welche dem Zustande des Gases im Ausflufsquerschnitt entspricht, so dafs wir statt (4 b) kürzer schreiben dürfen

$$u = a \sqrt{\frac{2}{\varkappa - 1} \left\{ \left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} - 1 \right\}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4\,c)$$

Die praktische Verwertung dieser Gleichung, insbesondere von (4 b) zur Berechnung von Ausflufsgeschwindigkeiten wird durch die frühere Tabelle IV, welche offenbar die Werte von $\frac{u^2}{2g}\, pv$ angibt, bedeutend erleichtert.

Bevor wir die erhaltenen Formeln weiter diskutieren, wollen wir ihre Ergebnisse erst mit der Erfahrung vergleichen. Dabei müssen wir uns jedenfalls über den Zustand des Gases im Ausflufsquerschnitte klar sein, obwohl derselbe einer direkten Messung nicht zugänglich ist. Wir setzen daher zunächst hypothetisch voraus, dafs in der Mündung schon der äufsere Druck herrscht, wonach sich das spezifische Volumen v bezw. das spezifische Gewicht γ des Gases an derselben Stelle mit Hilfe der Gl. (3) der Adiabate aus den entsprechenden Werten $p_1 v_1$ für den Zustand im Innern des Auslaufgefäfses leicht berechnen lassen. Da auch die Geschwindigkeit u nicht unmittelbar gemessen werden kann, so bleibt uns zur Prüfung der Theorie nur die Gl. (9) für die in der Zeiteinheit ausströmende Gasmasse übrig. Mit (4 a) kombiniert ergibt dieselbe sofort den Ausdruck

$$G = F\gamma \sqrt{\frac{2g\varkappa}{\varkappa - 1} p_1 v_1 \left\{ 1 - \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} \right\}} \quad . \quad . \quad . \quad (9\,a),$$

welcher für $p = p_1$ und $p = 0$ wegen $\gamma = 0$ verschwindet. Das erste Resultat ist ohne weiteres einleuchtend, da im Falle gleichen

Druckes im Innern des Gefäfses und in der Ausflufsmündung bezw. vor derselben für eine Gasbewegung kein Anlafs vorliegt. Das andere Ergebnis aber, dafs auch beim Ausströmen in ein Vakuum (wo $p = 0$ und $\gamma = 0$ ist) die Ausflufsmenge verschwinden soll, ist offenbar absurd und zeigt jedenfalls, dafs entweder unsere Formel oder doch die Voraussetzung des gleichen Druckes in der Ausflufsmündung und dem Raume, in welchen das Gas eintritt, nicht vollständig zutrifft. Dieser Widerspruch wurde übrigens schon von de Saint-Venant und Wantzel (1839), denen man die Aufstellung der Gl. (4) verdankt, bemerkt. Beide Forscher folgerten mit Recht aus ihren Versuchen, dafs für das Einströmen in ein Vakuum, also für $p : p_1 = 0$ die Ausflufsmenge ein Maximum erreichen müfste.

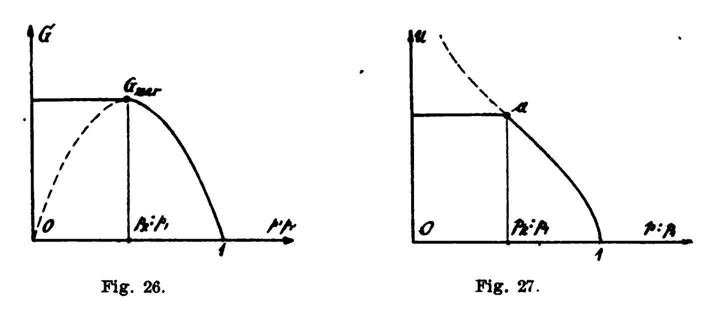


Fig. 26. Fig. 27.

Anderseits tritt nach der in Fig. 26 durchgeführten Aufzeichnung der Kurve G in ihrer Abhängigkeit von dem Verhältnis $p : p_1$ ein Maximum schon bei einem Werte $p_k : p$ dieses Verhältnisses zwischen den beiden Extremen 0 und 1 ein, auf dessen Bestimmung wir sogleich zurückkommen werden. Alsdann aber lag der Gedanke nahe, dafs in dem ganzen Intervall des Druckverhältnisses von 0 bis $p_k : p_1$ die Ausflufsmenge ihren Maximalwert beibehält und damit unabhängig von dem Drucke vor der Ausflufsmündung ist. In der Tat ersetzten de Saint-Venant und Wantzel den Kurvenzweig von 0 bis G_{max} durch eine dem letzteren Maximalwert entsprechende Gerade und glaubten auch durch ihre allerdings ziemlich unvollkommenen Versuche die Konstanz von G in diesem Intervall nachgewiesen zu haben. Als Grund für diese jedenfalls sehr auffällige und darum von Zeitgenossen wie Poncelet lebhaft bestrittene Tatsache gaben

sie die Nichtübereinstimmung des Druckes in der Mündung mit demjenigen vor derselben an.

Um diese Frage zu prüfen, wollen wir die Bedingung für die Unabhängigkeit der Ausflufsmenge G von dem Drucke p vor der Ausflufsmündung bei irgend einem Innendrucke p_1 analytisch darstellen. Diese Bedingung, nämlich

$$\frac{dG}{dp} = 0$$

ist offenbar schon identisch mit derjenigen für das Maximum von G. Mit (9) geht dieselbe, da F unveränderlich ist, über in

$$\gamma \frac{du}{dp} + u \frac{d\gamma}{dp} = 0,$$

worin wir nach (1c) auch

$$\frac{du}{dp} = -\frac{g}{\gamma u} = -\frac{Fg}{G} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (10)$$

setzen dürfen. Damit aber erhalten wir für die der maximalen Ausflufsmenge entsprechende Ausflufsgeschwindigkeit u die Gleichung

$$u^2 = g \frac{dp}{d\gamma},$$

worin $dp : d\gamma$ aus der adiabatischen Zustandsänderung zu berechnen ist. Diese führt uns nun, wie schon im vorigen Paragraphen in Gl. (9a) gezeigt wurde, auf

$$\frac{dp}{d\gamma} = \varkappa \frac{p}{\gamma} = \varkappa p v$$

und damit auf

$$u = \sqrt{\varkappa g p v} = a \quad \ldots \ldots \ldots \quad (11),$$

d. h. auf eine mit der Schallgeschwindigkeit identische Ausflufsgeschwindigkeit, wie schon Holtzmann (1861) bemerkt hatte. Die Schallgeschwindigkeit entspricht hierbei natürlich dem Zustande des Gases in der Ausflufsmündung, welcher durchaus nicht mit demjenigen vor der Mündung identisch zu sein braucht. Eliminieren wir dann aus (11) und (4b)

die Geschwindigkeit u, so erhalten wir sofort dasjenige Druckverhältnis

$$\frac{p_k}{p_1} = \left(\frac{2}{\varkappa + 1}\right)^{\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}} \quad \ldots \ldots \quad (12),$$

welches dem Eintreten des Maximums von G entspricht, und auch durch Differentiation von Gl. (9a) mit Rücksicht auf die Veränderlichkeit von γ mit p hätte berechnet werden können. Der durch (12) gegebene Druck p_k herrscht nun in der Mündung selbst unabhängig vom äufseren Drucke, solange der letztere nicht selbst gröfser als p_k ist. Im letzteren Falle ist die Ausflufsmenge variabel mit dem äufseren Drucke, der alsdann entsprechend der gewöhnlichen Annahme auch in der Ausflufsmündung herrscht. Das durch (12) bestimmte Druckverhältnis trennt demnach zwei in ihrem Verlauf wesentlich verschiedene Erscheinungen und soll darum mit Emden als das kritische Druckverhältnis bezeichnet werden, dem der kritische Mündungsdruck p_k entspricht. Da nun auch die Ausflufsgeschwindigkeit nach Gl. (4a) nur von dem Druckverhältnis $p:p_1$ bei konstantem Innenzustande $p_1 v_1$ abhängt, so wird sie in dem Intervalle $0 < p : p_1 < p_k : p_1$ wegen der Unveränderlichkeit des Mündungsdruckes $p_\varkappa$ ebenfalls konstant und zwar der Schallgeschwindigkeit gleich bleiben. Die in Fig. 27 dargestellte Geschwindigkeitskurve setzt sich mithin, ebenso wie die der Ausflufsmengen, aus zwei Teilen zusammen, von denen der eine der Formel (4a) genügt, solange der Aufsendruck p mit dem Mündungsdrucke übereinstimmt, während die Grade $u = a$ für $p_k : p_1 > p : p_1$ der Schallgeschwindigkeit entspricht, welche gleichzeitig das Maximum der Ausflufsgeschwindigkeit bildet.

Für den Vergleich mit Versuchsergebnissen ist die Kenntnis der kritischen Druckverhältnisse jedenfalls sehr wichtig, weshalb wir in Tabelle VI für einige Gasarten dieselben mit den Werten von $\varkappa$, aus denen sie hervorgegangen sind, zusammengestellt haben.

Tabelle VI. Kritische Ausflufsdruckverhältnisse.

Gasart	$\varkappa$	$p_k : p_1$	$p_1 : p_k$
Luft	1,409	0,53	1,90
Wasserstoff	1,408	0,53	1,90
Kohlensäure	1,300	0,54	1,83
Wasserdampf	1,135	0,59	1,70

Den Wasserdampf haben wir in die Tabelle aufgenommen, weil derselbe neuerdings im gesättigten Zustande Ausflufsversuchen von Guttermuth und Blaefs[1]) unterworfen wurde, welche eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der vorstehenden Theorie ergeben haben. Diese Versuche, deren Ergebnisse in dem Diagramm Fig. 28 vereinigt sind, erstreckten sich auf ein Druckintervall vom Vakuum bis zu 9 kg/qcm absolut, wobei der einem Kessel entnommene und vor der Ausströmung getrocknete Dampf nach derselben kondensiert und in dieser Form genau gewogen wurde. Die augenscheinliche geometrische Ähnlichkeit der Gewichtskurven für verschiedene Kesseldrücke untereinander ist einfach darin begründet, dafs Druck und Volumen des gesättigten Wasserdampfes im Kessel nahezu der Beziehung $p_1 v_1 = C_1$ genügen, welche hier allerdings nicht der Isotherme entspricht, wie sich später ergeben wird.

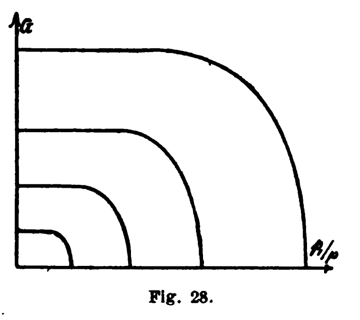


Fig. 28.

Schreiben wir nämlich mit $\gamma = \frac{1}{v} = \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{1}{\varkappa}} \frac{1}{v_1}$ statt (9a)

$$G = F \sqrt{\frac{2g\varkappa}{\varkappa - 1} \frac{p_1}{v_1} \left\{ \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{2}{\varkappa}} - \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa+1}{\varkappa}} \right\}} \quad . \quad . \quad . \quad (9\,b),$$

[1]) V. Blaefs, »Über Ausströmungsversuche mit gesättigtem Wasserdampf«. Physikalische Zeitschrift, 1902, IV. S. 82. Gutermuth: »Versuche über den Ausflufs des Wasserdampfes«. Zeitschr. d. V. d. Ing. 1904. S. 75.

so erkennt man, dafs mit $p_1 v_1 = C_1$ auch

$$G = F p_1 \sqrt{\frac{2 g \varkappa}{\varkappa - 1} \frac{1}{C_1} \left\{ \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{2}{\varkappa}} - \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa+1}{\varkappa}} \right\}} \quad . \quad . \quad . \quad (9c)$$

gesetzt werden kann, oder dafs in diesem Falle die Ausflufsmenge in der Zeiteinheit für ein und dasselbe Druckverhältnis $p : p_1$ dem Drucke p_1 im Ausflufsgefäfse direkt proportional ist. Für vollkommene Gase, zu denen der Wasserdampf, wie wir später feststellen werden, durchaus nicht gehört, gilt dieser Satz infolge des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes solange ganz streng, als die Temperatur im Ausflufsgefäfse für alle Werte $p_1 v_1$ dieselbe ist.

Aus den vorstehend entwickelten Formeln läfst sich übrigens die Theorie des Ausflusses aus Gefäfsen mit abnehmendem Drucke leicht entwickeln. Dieser Vorgang besitzt insofern eine grofse praktische Bedeutung, als bei ihm die Messung der in der Zeiteinheit ausfliefsenden Gasmenge aus der Druckabnahme selbst sehr genau durchführbar ist. In der Tat haben sich Zeuner und Fliegner, denen man die meisten zuverläfsigen Ausflufsversuche[1]) verdankt, dieser Methode ausschliefslich bedient. Sie verfuhren dabei immer so, dafs zuerst ein Kessel von genau bekanntem Volumen V mit Luft bis zu einem Drucke p aufgepumpt und dann durch die Ausflufsversuche nach und nach wieder entleert wurde. Die Bestimmungen des Druckes erfolgten dabei immer erst nach vollständigem Temperaturausgleich des Kessels mit der Umgebung. Bezeichnet man also mit γ_1 und γ_2 das spezifische Gewicht der Luft bei Beginn und nach Abschlufs eines Versuches, so ist die während desselben — also in t Sekunden — ausgeströmte Luftmenge, wenn G wie oben der Zeiteinheit entspricht,

$$G t = V (\gamma_1 - \gamma_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

oder wegen $\gamma = \frac{p}{R T}$ bei gleicher Temperatur für beide Messungszeiten

$$G = \frac{V}{R T} \frac{p_1 - p_2}{t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13a)$$

[1]) Näheres hierüber siehe in den Abhandlungen von Zeuner und Fliegner in den Jahrgängen 1874 u. 1877 des »Civilingenieurs«.

Während des Ausströmens dieser Menge braucht nun die Temperatur im Innern ebenso wenig konstant zu bleiben, wie der Druck selbst, so daſs wir für den Elementarvorgang an Stelle von (13) zu setzen haben

$$G\,dt = -V\,d\gamma_1 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (14)$$

Hat nun, wie beim Ausfluſs mit groſsem inneren Überdruck, nach unserer Theorie das Druckverhältnis $p : p_1 = p_k : p_1$ für alle in Frage kommenden Versuche denselben Wert, so können wir mit einer Konstanten C_2 statt (9 b) auch schreiben

$$G = C_2 \sqrt{\frac{p_1}{v_1}} = C_2 \sqrt{p_1 \gamma_1} \quad \ldots$$

und erhalten so aus (14)

$$\frac{C_2}{V}\,dt = -\frac{d\gamma_1}{\sqrt{p_1 \gamma_1}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (14\,a)$$

Die Integration dieser Gleichung bietet natürlich keine Schwierigkeit, wenn wir den Zusammenhang zwischen p_1 und γ_1 während des Ausströmens kennen. Dies ist nun leider nicht der Fall, so daſs wir in diesen Beziehungen auf Annahmen angewiesen sind, von denen die beiden Extreme der isothermischen und adiabatischen Expansionen des Reservoirinhaltes am nächsten liegen. Die erste Annahme rührt von Zeuner selbst her, die letztere hat E. Herrmann seiner Diskussion der Zeuner-Fliegnerschen Versuche zugrunde gelegt; infolge der geringen Druckunterschiede bei allen Einzelversuchen ist das Schluſsergebnis in beiden Fällen ziemlich dasselbe. Fliegner nennt darum kurz p_1 den mittleren Druck im Reservoirinnern während des Ausflusses und gelangt alsdann zu der mit (9 c) für groſse Überdrücke übereinstimmenden Gleichung

$$\frac{G}{F\,p_1} = \text{Konst.} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (9\,d),$$

welche er durch eigene und Zeuners Versuche, von denen eine Reihe (1—8) in Tabelle VII zusammengestellt ist, vollauf bestätigt findet.

Tabelle VII. Ausflufsversuche.

Mündungsdurchmesser $d = 7{,}02$ mm. Barometerstand $p = 722{,}4$ mm. Temperatur $+15{,}1^{\circ}$.

Versuchs-No.	p_1 mm Hg	$\frac{G}{Fp_1}$	Versuchs-No.	p_1 mm Hg	$\frac{G}{F}$	$\lg\left(\frac{G_0}{F}\right)^2$
1	2826,6	0,3175	9	1349,1	419,9	5,889
2	2574,9	0,3170	10	1231,2	380,3	5,865
3	2346,0	0,3142	11	1123,1	337,8	5,865
4	2136,4	0,3113	12	1028,5	300,2	5,884
5	1950,8	0,3108	13	947,0	253,0	5,872
6	1778,1	0,3183	14	880,3	212,0	5,863
7	1621,7	0,3109				
8	1479,3	0,3154				

Für kleinere Drucke (also $p_1 < 1{,}9\,p$), denen die Versuche 9—14 entsprechen, ist in Gl. (9b) der Mündungsdruck $p =$ Konst., und zwar gleich dem äufseren Atmosphärendruck zu setzen, während man die Expansion im Gefäfsinnern unbedenklich wie schon bei den Versuchen 1—8 als isotherm ansehen darf. Dann aber mufs, wenn unsere Theorie den Tatsachen entsprechen soll, mit $p_1 v_1 = C_1$

$$\left(\frac{G}{F}\right)^2 = \frac{2g\varkappa}{\varkappa - 1}\frac{p^2}{C_1}\left\{\left(\frac{p_1}{p}\right)^{2\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} - \left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}\right\},$$

oder kurz mit

$$\frac{2g\varkappa}{\varkappa-1}\frac{p^2}{C_1} = \left(\frac{G_0}{F}\right)^2$$

$$\lg\left(\frac{G_0}{F}\right)^2 = 2\lg\left(\frac{G}{F}\right) - \lg\left\{\left(\frac{p_1}{p}\right)^{2\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} - \left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}\right\} = \text{Konst.} \quad (9e)$$

sein. In der Tat zeigen die Werte der letzten Spalte von Tabelle VII unregelmäfsige und nicht zu grofse Schwankungen um einen Mittelwert, so dafs auch durch diese Versuchsreihe unsere Theorie sehr befriedigend bestätigt wird. In letzter Zeit hat Zeuner noch weitere Versuche angestellt, bei denen die Luft aus der Atmosphäre in einen evakuierten Kessel einströmte. Auch diese Versuche, welche wir noch weiter unten

aus anderen Gesichtspunkten zu erwähnen haben, ergaben eine recht befriedigende Übereinstimmung mit der Theorie.

Damit ist allerdings der Umstand, daſs — konstanter Reservoirdruck vorausgesetzt — beim Überschreiten eines bestimmten Druckes vor der Ausfluſsmündung die Ausfluſsgeschwindigkeit und Menge unverändert bleiben, noch nicht erklärt. Es liegt dies einfach daran, daſs unsere bisherigen Untersuchungen sich lediglich auf den Vorgang vom Gefäſsinnern bis zur Mündung, nicht aber auf das Gas nach Verlassen der Mündung erstreckten. Einen Schlüssel für das ganze Verhalten bildet offenbar das Eintreten der Schallgeschwindigkeit, welches auf die Entstehung von Schallwellen im freien Luftstrahle hindeutet. Diese Erwartung bestätigt sich bei der Besichtigung des Luftstrahles, oder noch besser, bei photographischen Aufnahmen desselben, wie sie von Mach und später von Emden[1]) veröffentlicht wurden. Die photographische Platte kann natürlich nur solche Zustandsänderungen im Luftstrahle festhalten, welche lediglich mit der Lage, nicht aber wie bei gewöhnlichen fortschreitenden Schallwellen mit der Zeit variieren, da die sonst zeitlich aufeinanderfolgenden Bilder auch bei kurzer Expositionsdauer sich gegenseitig verwischen würden. Da nun der Strahl, bei relativ hohen Drücken vor der Öffnung $p > p_k$ ohne eigentümliches Gepräge erscheint, beim Unterschreiten des kritischen Druckes dagegen ziemlich plötzlich eine scharfe Gliederung in der Längsachse mit wechselnden Verdünnungen und Verdichtungen annimmt, so erkennen wir, daſs die hiermit verknüpfte Übereinstimmung der Ausfluſsgeschwindigkeit mit der Schallgeschwindigkeit stationäre Wellenbildungen, und zwar Schallwellen im Strahle selbst zur Folge hat. Den Verdünnungen entspricht dabei stets eine Vergröſserung des Querschnittes, den Verdichtungen eine Zusammenziehung auf den Mündungsquerschnitt der im übrigen geradlinig fortflieſsenden Strahlen. Daraus geht aber hervor, daſs in den einzelnen Strahlquerschnitten mit Ausnahme der Maximal- und Minimalstellen radiale Bewegungen stattfinden, denen unsere nur auf parallele Bewegungen in einer Richtung zugeschnittenen Formeln nicht

[1]) Emden: Über die Ausströmungserscheinungen permanenter Gase. Leipzig, 1899.

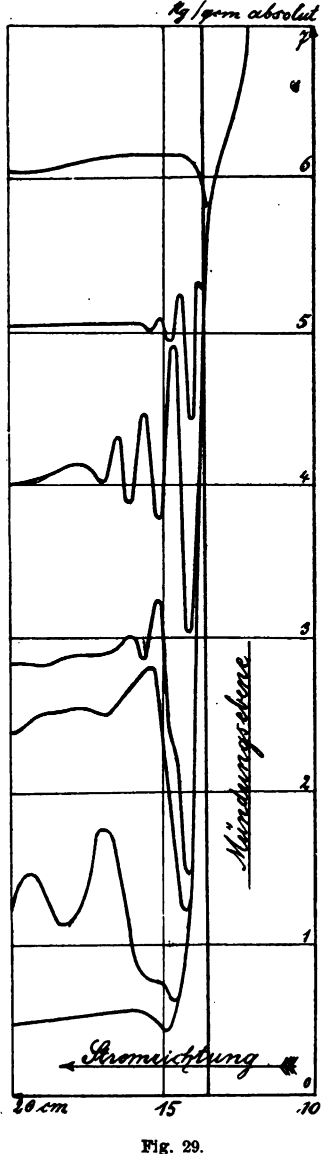


Fig. 29.

gerecht werden, während die Integration der für den allgemeinen Fall leicht aufzustellenden Differentialgleichungen unüberwindliche Schwierigkeiten bereitet. Dazu kommt noch der Umstand, dafs, wie die später zu behandelnde Saugwirkung lehrt, an der Oberfläche dieser Gasstrahlen eine Wechselwirkung mit der Umgebung besteht, welche ebenfalls der allgemeinen Formulierung widerstrebt. Emden ist übrigens der Ansicht, dafs die beobachteten Verdichtungen und Verdünnungen im Strahle lediglich auf Temperaturänderungen zurückzuführen seien, da im Strahle selbst der Druck der Umgebung herrschen müsse. Damit stehen indessen einige Messungen Fliegners[1]) über den Druck im Strahlinnern, der von der Achse nach aufsen abnahm, in unlösbarem Widerspruch. Ganz neuerdings ist es sogar Stodola[2]) gelungen, in Dampfstrahlen ...

[1]) Fliegner: Versuche über das Ausströmen von Luft durch konisch divergente Rohre. Schweiz. Bauzeitung XXXI, No. 11, 11, 12. 1898.

[2]) Stodola: »Die Dampfturbinen und die Aussichten der Wärmekraftmaschine«. Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure, 1903. Die Druckmessungen Stodolas erfolgten durch ein dünnes Rohr in der Strahlachse mit seitlichen feinen Bohrungen, welches achsial verschoben und sehr fein eingestellt werden konnte. Durch Vorversuche wurde die Zulässigkeit dieses Messungsverfahrens erwiesen, welches überdies innerhalb der Düse an der Wandung dieselben

strahlen ganz erhebliche Druckschwankungen zu beobachten (Fig. 29), welche nach dem Unterschreiten des kritischen Verhältnisses $p_k : p_1$ in Übereinstimmung mit unserer Theorie einen scharf ausgesprochenen periodischen Charakter trugen und jedenfalls stationär, d. h. unabhängig von der Zeit waren.

Die Bedingung für den stationären Verlauf der Bewegung in einem Stromfaden ergibt sich nun aus Gl. (1) mit $\frac{\partial u}{\partial t} = 0$ zu

$$\frac{g}{\gamma}\frac{\partial p}{\partial x} + u\frac{\partial u}{\partial x} = 0$$

oder

$$\frac{g}{\gamma}\frac{\partial p}{\partial \gamma}\frac{\partial \gamma}{\partial x} + \frac{1}{2}\frac{\partial (u^2)}{\partial x} = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (15)$$

Unter Einführung der Schallgeschwindigkeit

$$g\frac{\partial p}{\partial \gamma} = a^2$$

für kleine Dichtigkeitsschwankungen dürfen wir aber auch an Stelle von (15) schreiben

$$2\,a^2\frac{\partial \lg \gamma}{\partial x} + \frac{\partial (u^2)}{\partial x} = 0$$

oder, wenn u_0 und γ_0 zusammengehörige Mittelwerte bedeuten,

$$u^2 + a^2 \lg \gamma^2 = u_0^2 + a^2 \lg \gamma_0^2 = \text{Konst.} \quad . \; . \; . \quad (16),$$

womit der Zusammenhang der Schwankungen der Geschwindigkeit u mit dem spezifischen Gewichte γ des Gases in der Achse des Strahles gegeben ist. Da nun weiterhin der Stromfaden seinen Querschnitt F nicht ändert, so haben wir auch für die stationäre Strömung in demselben an Stelle von (9)

$$u\gamma = u_0\gamma_0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (17),$$

und damit geht unsere Gl. (16) über in

$$\frac{\gamma_0^2 - \gamma^2}{\gamma^2} u_0^2 = a^2 \lg \left(\frac{\gamma_0}{\gamma}\right)^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (16a)$$

Druckwerte ergab wie in der Achse, während Fliegner durch ein ähnliches Meſsverfahren auſserhalb der Düse eine Druckabnahme von innen nach auſsen in freien Luftstrahlen nachgewiesen hat.

Für kleine Änderungen der Dichte, die in unserer Einführung der konstanten Schallgeschwindigkeit entsprechen, ist aber schon

$$\lg\left(\frac{\gamma_0}{\gamma}\right)^2 = \frac{\gamma_0{}^2 - \gamma^2}{\gamma^2},$$

so dafs wir als Bedingung für das Auftreten derartiger Schallschwingungen in unserem Strahle geradezu die Gleichung $u_0 = a$, d. h. die Übereinstimmung der mittleren Strahlgeschwindigkeit mit der Schallgeschwindigkeit erhalten. Dehnt man diesen Satz, was uns hier zu weit führen würde, auf stärkere Dichteänderungen im Gasstrahle aus, wie sie z. B. bei den Versuchen von Emden deutlich durch die erheblichen Verschiedenheiten in der Lichtbrechung der einzelnen Wellenstücke hervortraten, so bilden auch diese Versuche, bei denen Messungen der ausgeströmten Mengen nicht vorgenommen wurden, einen weiteren Beleg für die Richtigkeit der obigen Theorie konstanter Ausflufsmengen beim Unterschreiten des kritischen Druckverhältnisses $p_k : p_1$.

Die Bildung bzw. Aufrechterhaltung der stationären Schallwellen in unserem Strahle erfordert natürlich einen Energieaufwand, welcher in der Tat durch die sonst unerklärliche Differenz des Mündungsdruckes p_k gegenüber dem Aufsendrucke p gegeben ist. Daher kommt es auch, dafs bei gröfserem Druckverhältnis $p : p_1 > p_k : p_1$, wo der Mündungsdruck mit dem Aufsendrucke identisch ist, also keine derartige Differenz zur Verfügung steht, Schallwellen sich überhaupt nicht bilden können. Fliegner[1]) gebührt das Verdienst, durch Druckmessungen in der Düse in unmittelbarer Nähe der Mündungsebene die fast lineare Abnahme des Mündungsdruckes p_0 mit $p : p_1$ oberhalb des kritischen Verhältnisses $p_k : p_1$ sowie die Unveränderlichkeit desselben unterhalb dieser Grenze überzeugend nachgewiesen zu haben, wie aus Fig. 30

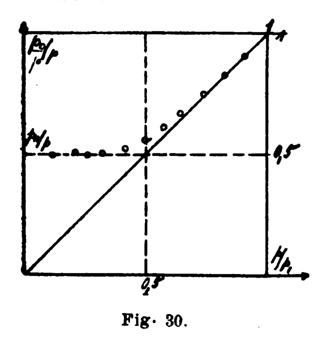


Fig. 30.

[1]) Fliegner: »Der Druck in der Mündungsebene beim Ausströmen elastischer Flüssigkeiten«. Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich. XLII. 1902.

hervorgeht. Stodolas Versuche mit Dampfstrahlen geben hierüber kein so klares Bild; da aber auch bei ihnen die Ausflufsmenge unterhalb des kritischen Druckverhältnisses für gute abgerundete Düsen unabhängig vom Aufsendruck war, so stehen sie ebenfalls mit unserer Theorie in vollem Einklang.

§ 11. Die Bewegung vollkommener Gase in Rohrleitungen.

Der Bewegungswiderstand in Rohrleitungen. Formel für den Druckverlust bei langsamer Strömung. Abhängigkeit des Widerstandskoeffizienten vom Rohrdurchmesser auf Grund von Versuchen.

Schon aus der Mechanik wissen wir, dafs alle Bewegungen materieller Körper unter Überwindung von Widerständen vor sich gehen, welche meistens die Umwandlung eines Teiles der Energie der bewegten Gesamtmasse in Wärme, d. h. molekulare Energie zur Folge haben. Bei dem Ausflufs von Gasen aus gut abgerundeten Mündungen, wie wir sie im letzten Paragraphen immer angenommen haben, spielen diese Widerstände allerdings wegen der Kürze des Weges der Zustandsänderung nur eine sehr untergeordnete Rolle, wie aus der guten Übereinstimmung der Erfahrungswerte mit den theoretischen Formeln hervorging. Wir haben darum auf eine Berücksichtigung der Widerstandsarbeit, der z. B. Zeuner durch Annahme einer polytropischen Expansion an Stelle der adiabatischen innerhalb der Ausströmungsdüse gerecht zu werden versucht, bei diesem Problem ganz verzichtet.

Handelt es sich dagegen um die Bewegung von Gasen durch lange Rohrleitungen mit mäfsiger Geschwindigkeit, so tritt erfahrungsgemäfs der auf Erhöhung der kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung entfallende Betrag der Expansionsarbeit des Gases zurück gegen den Energieaufwand zur Bewältigung der Widerstände. Diese Widerstände machen sich z. B. in einer horizontalen Rohrleitung vom kreisförmigen Querschnitt dadurch geltend, dafs ein die rauhe Wand unmittelbar berührender Bruchteil der durchströmenden Gasmenge dort seine kinetische Energie vollständig einbüfst. Damit also der stationäre Zustand aufrecht erhalten wird, mufs diesem gewissermafsen haften gebliebenen Bruchteil von der nachdrängenden

Masse die verlorene Energie wieder mitgeteilt werden. Bedeutet r den konstanten lichten Radius des Rohres, aus dem wir uns ein Element von der achsialen Länge dx herausgeschnitten denken (Fig. 31), so ist mit dem spezifischen Gewicht γ die Masse in diesem Element $\pi r^2 \frac{\gamma}{g} dx$, und wenn u die momentane Geschwindigkeit bedeutet, $\frac{\pi r^2 \gamma}{g} dx\, u\, du$ der Zuwachs an kinetischer Energie. Der mit der Wand in Berührung befindliche Bruchteil von der Schichtdicke dy hat dagegen die Masse $2\pi r \frac{\gamma}{g} dy\, dx$; sie bedingt einen Energieverlust von $\pi r \frac{\gamma}{g} dy\, dx\, u^2$.

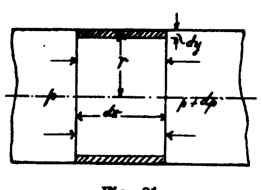


Fig. 31.

Beide Energiegröfsen werden durch die Arbeit, welche der Druckdifferenz p und $p + dp$ zu beiden Seiten unseres Massenelementes auf dem Wege dx entspricht, bestritten, so dafs wir für die stationäre Strömung

$$dx\,\{\pi r^2 p - \pi r^2 (p + dp)\} = \pi r^2 \frac{\gamma}{g} dx\, u\, du + \pi r \frac{\gamma}{g} dy\, dx\, u^2$$

oder kürzer

$$-dp = \frac{\gamma}{g}\left(u\, du + u^2 \frac{dy}{r}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

schreiben dürfen. Für den Fall des Ausflusses aus gut abgerundeten Mündungen ist das zweite Glied in der Klammer klein gegen das erste und kann daher gegen dieses vernachlässigt werden. Beim Durchströmen langer Rohrleitungen dagegen ändert sich die Geschwindigkeit und mit ihr der Druck bzw. das spezifische Gasgewicht nur sehr wenig; infolgedessen tritt das erste Glied gegen das zweite zurück und wir haben an Stelle von (1) angenähert

$$-\frac{dp}{\gamma} = \frac{u^2}{g} \frac{dy}{r} = \frac{u^2}{g} \frac{dy}{dx} \frac{dx}{r} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1a)$$

Infolge der geringen Änderungen von p, u und γ erübrigt sich natürlich auch die Integration dieser Gleichung und damit die Feststellung der Art der Zustandsänderung des strömenden

Gases. Verstehen wir unter γ, u und $\frac{dy}{dx} = \alpha$ Mittelwerte längs der beobachteten Rohrleitung, so dürfen wir auch statt (1a) unter Einführung der Differenzzeichen Δ schreiben

$$-\frac{\Delta p}{\gamma} = \frac{\alpha}{g}\frac{u^2}{r}\Delta x$$

oder, da $\Delta x = L$ die gesamte Rohrlänge bedeutet,

$$-\frac{\Delta p}{\gamma} = \frac{\alpha}{g}\frac{u^2}{r}L \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

In dieser Formel bedarf lediglich der Faktor α einer Erläuterung; derselbe gibt an, in welchem Mafse die an der Wand haftende Schicht mit der Rohrlänge zunehmen müfste, wenn sie nicht von der nachströmenden Masse immer wieder weggespült würde. Für ein und dieselbe Oberflächenbeschaffenheit des Rohrinnern und gleiche Rohrdurchmesser ist α jedenfalls konstant; dagegen mufs man eine Abhängigkeit von beiden erwarten, ohne dafs sich dieselbe auf theoretischem Wege ableiten läfst. Es liegt dies einfach an der durchaus regellosen Verteilung der Stärke der Rauhigkeit auf der Innenseite der Rohre, so dafs wir bzw. der Abhängigkeit des Koeffizienten α vom Rohrdurchmesser lediglich auf die Erfahrung angewiesen sind. Bevor wir zu den hierzu brauchbaren Versuchsergebnissen übergehen, wollen wir unsere Gleichung noch so weit umformen, dafs sie nur direkt mefsbare Gröfsen enthält. Wir ersetzen demnach das spezifische Gewicht des Gases durch den Druck und die Temperatur nach der Gleichung

$$\gamma = \frac{1}{v} = \frac{p}{RT},$$

und erhalten aus (2) unter gleichzeitiger Einführung des Rohrdurchmessers $D = 2r$

$$-\frac{\Delta p}{p} = \frac{2\alpha}{gR}\cdot\frac{u^2}{T}\cdot\frac{L}{D} = \alpha_0\frac{u^2}{T}\frac{L}{D} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Zur Prüfung dieser Formel stehen uns nun eine Reihe von Versuchsergebnissen mit Luft zur Verfügung, welche der Verfasser im Jahre 1892 in der »Zeitschrift des Vereins deutscher

Ingenieure« zusammengestellt und besprochen hat.[1]) Diese Versuche wurden zu verschiedenen Zeiten sowie unter wechselnden Versuchsbedingungen an Luftleitungen in Tunnels, Bergwerken und Druckluftanlagen angestellt und mufsten erst tunlichst auf gleiche Einheiten umgerechnet werden. Hierzu schienen sich dem Verfasser für die Rohrlänge das Kilometer, für den Durchmesser dagegen das Millimeter zu eignen, während die Geschwindigkeit wie gewöhnlich in Metern pro Sekunde eingesetzt wurde, und für die Drücke, welche in Gl. (3) nur in Form von Verhältnissen auftreten, die Einheit gleichgültig ist. Nach diesen Festsetzungen wurde der Ausdruck

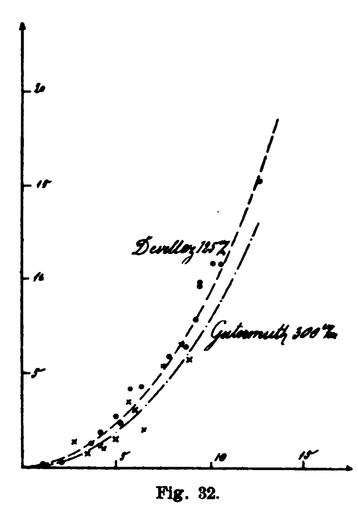


Fig. 32.

$$-\frac{\Delta p}{p} \cdot T \, \frac{D}{L} = z$$

zunächst als Funktion der Geschwindigkeit u für jeden Rohrdurchmesser getrennt aufgetragen, wie dies in Fig. 32 für zwei Versuchsreihen geschehen ist. Die beobachteten Werte von z schlossen sich nun stets mit befriedigender Genauigkeit innerhalb weiter Grenzen einer Parabel $z = \alpha_0 u^2$ an, deren Konstante α_0 mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate für jeden Rohrdurchmesser getrennt bestimmt wurde. In der nachstehenden Tabelle VIII sind die Hauptergebnisse dieser Berechnung mit dem Namen der Beobachter, dem Ort und Jahr des Versuches zusammengestellt. Die Angaben der Drucke und Geschwindigkeiten beziehen sich auf die Maxima und Minima in der ganzen Versuchsreihe.

[1]) Lorenz: »Die Spannungsverluste in langen Druckluftleitungen«, s. a. a. O. 1892, S. 627 sowie »Neuere Versuche über Spannungsverluste in Druckluftleitungen«, ebenda S. 835. Im ersten Aufsatze findet man auch die Quellen für die einzelnen Versuche angeführt und die angewandten Versuchsmethoden ausführlich besprochen.

Tabelle VIII.

Beobachter	Zeit	Ort	Temp. t^0 C	absol. Drucke kg/qcm	Geschwindigkeit m/sek	Rohrdurchmesser D mm	α_0
Stockalper . .	1878	Gotthard-Tunnel	+26,5	3,5—5,6	8,9—11,3	150	30,87
»	»	»	+21	3,5—5,6	4,7—5,9	200	26,54
Devillez . . .	1879	Kohlenbergwerk Levant du Flénu	16,5	3—5	3,8—32,7	73	36,32
»	»	»	30?	3—5,5	1—12,3	125	32,04
Gutermuth .	1890	Druckluftanlage Paris	20?	5,2—8,2	2,7—9,0	300	25,48
Lorenz	1892	Druckluftanlage Offenbach	+2	6,5—6,9	7,8—9,3	100	33,99

In dieser Tabelle fällt sofort die Veränderlichkeit des Koeffizienten α_0 mit dem Rohrdurchmesser auf. Dafs dieselbe nicht zufällig ist, ergibt die Fig. 33, in welcher die Werte von α_0 sich deutlich einer Kurve anschmiegen, deren Ordinaten mit wachsendem Rohrdurchmesser abnehmen. Es liegt daher nahe, den in der Formel (3) auftretenden Quotienten

$$\frac{\alpha_0}{D} = \beta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4),$$

in welchem der gesamte Einflufs des Rohrdurchmessers vereinigt sein mufs, neben α_0 in die Fig. 33 als Funktion von D nach den Versuchsergebnissen der Tabelle ebenfalls einzutragen. Die Werte von β liegen nun ersichtlich auf einer Kurve, welche sich sowohl der Abszissenachse, als auch der Ordinatenachse asymptotisch nähert und approximativ durch

$$\beta D^{\mu} = C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

dargestellt werden kann. Berechnet man die beiden Konstanten μ und C nach Logarithmierung dieser Formel mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate aus den Versuchsdaten für β, so folgt

$$\mu = 1{,}31, \qquad C = 142,$$

so dafs wir nunmehr an Stelle unserer Gl. (3) für komprimierte Luft (Druckluft) zwischen 3 und 7 kg/qcm absoluter Spannung und Geschwindigkeiten von 1 bis 30 m/sek setzen dürfen

$$\frac{\Delta p}{p} = \beta \frac{L}{T} u^2 = \frac{C}{D^\mu} \frac{L}{T} u^2 = \frac{142}{D^{1,31}} \cdot \frac{L}{T} u^2 \quad . \quad . \quad (3a),$$

worin D in Millimetern, L in Kilometern und u in Metern per Sekunde einzusetzen ist. Zur Erleichterung der Benutzung wollen

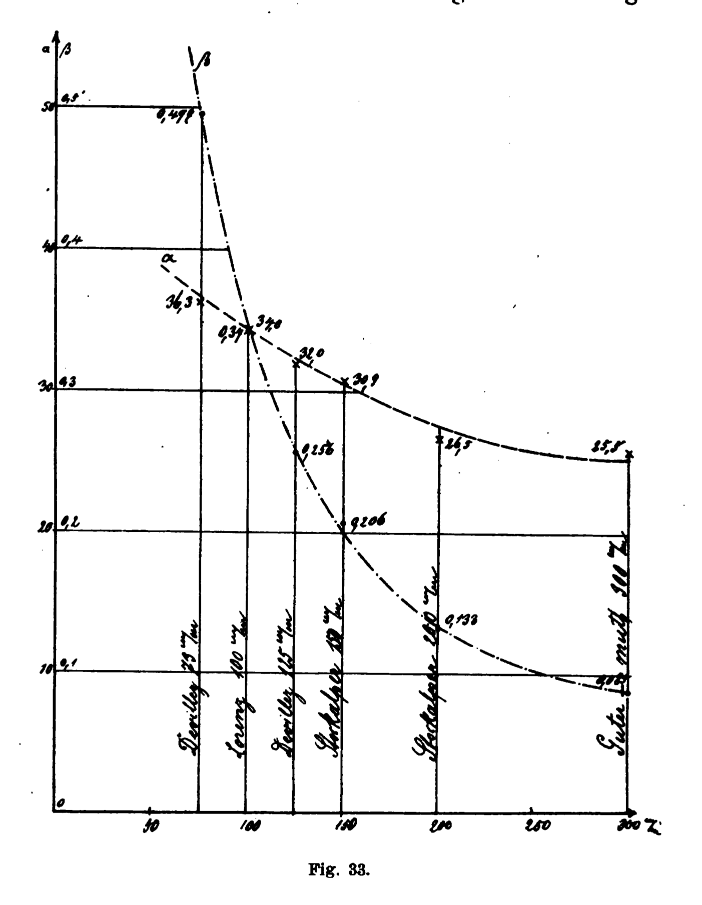


Fig. 33.

wir noch eine Tabelle IX anfügen, welche die Koeffizienten β für eine Anzahl gangbarer Rohrdurchmesser enthält und zugleich durch Vergleich mit den aus der Beobachtung (siehe vorige Tabelle bzw. Gl. 4) abgeleiteten Werten ein Urteil über die Zuverlässigkeit der Näherungsformel (5) in jedem Einzelfalle ermöglicht.

Tabelle IX.

Rohrdurchmesser	β berechnet	β beobachtet	Beobachter
50	0,847	—	—
73	0,516	0,497	Devillez
75	0,498	—	—
100	0,341	0,340	Lorenz
125	0,255	0,256	Devillez
150	0,201	0,206	Stockalper
175	0,164	—	—
200	0,138	0,133	Stockalper
250	0,103	—	—
300	0,081	0,085	Gutermuth
350	0,061	—	—

Die Formel (3a) ergibt nun den Druckverlust unmittelbar bzw. mit Hilfe der Tabelle IX, wenn aufser dem absoluten Drucke und der Rohrlänge noch die Temperatur und der Durchmesser gegeben ist. Praktisch liegt dagegen die Aufgabe meist so, dafs für eine bestimmte Durchflufsmenge in der Zeiteinheit von vorgeschriebener Spannung derjenige Rohrdurchmesser gesucht ist, bei dem der Druckverlust pro Kilometer einen vorgelegten Wert bzw. einen Prozentsatz des anfänglichen Gesamtdruckes nicht übersteigt. Alsdann dürfen wir auch an Stelle von (3a) schreiben

$$\frac{\Delta p}{p L} = \frac{C}{D^{\mu}} \frac{u^2}{T} \quad \text{. . . . .} \quad (3\,b)$$

Da nun in der Durchflufsmenge, welche pro Sekunde

$$V = \frac{\pi D^2}{4} u \quad \text{. . . . .} \quad (6)$$

beträgt, der Rohrdurchmesser ebenfalls vorkommt, und zwar in Metern gemessen, so mufs in der Formel (3 b) vor dem Einsetzen von (6) der Durchmesser ebenfalls in Metern ausgedrückt werden. Dies geschieht, indem wir dort $1000 \cdot D$ an Stelle von D, bzw. $8510 \cdot D^{1,31}$ an Stelle von $D^{1,31}$ einführen. Dadurch tritt in (3 b) die Konstante $C_1 = 0{,}0167$ an Stelle von $C = 142$ und wir erhalten schliefslich nach Einführung von (6)

$$D^{4+\mu} = \frac{16}{\pi^2} \cdot 0{,}0167 \cdot \frac{V^2}{T} \cdot \frac{Lp}{\varDelta p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Beispielsweise seien pro Sekunde 0,1 cbm durch eine Rohrleitung zu fördern mit einem relativen Spannungsverluste pro Kilometer von nicht mehr als $\frac{\varDelta p}{p\,L} = 0{,}1$ bei einer Temperatur von 17° also $T = 290°$, so folgt (7)

$$D^{5,31} = \frac{16 \cdot 0{,}0167 \cdot 0{,}01}{\pi^2 \cdot 290 \cdot 0{,}1} = \frac{0{,}94}{10000}$$

$$D = 0{,}174 \text{ m.}$$

Man wird also einen Durchmesser von 175 mm wählen, dem eine Geschwindigkeit von $u = 4{,}16$ m pro Sekunde also $u^2 = 17{,}3$ entspricht. Damit ergibt sich rückwärts mit Hilfe der Tabelle VIII ein relativer Druckverlust pro Kilometer von 0,098 an Stelle des vorgeschriebenen von 0,1.

§ 12. Allgemeine Theorie der stationären Strömung vollkommener Gase.

Aufstellung der Hauptgleichungen. Einführung des Widerstandskoeffizienten und der Schallgeschwindigkeit. Adiabatische Strömung. Spezialfall zylindrischer Rohre, Versuche von Zeuner und Fliegner, Divergente Rohre, der tönende Querschnitt und die Schallgeschwindigkeit. Versuche von Blaefs-Gutermuth und Stodola. Spezialfall der widerstandsfreien adiabatischen Strömung.

In den letzten Abschnitten haben wir die beiden extremen Fälle des widerstandsfreien Gasausflusses und der langsamen Strömung in einem zylindrischen Rohre verfolgt, so daſs uns nunmehr noch das allgemeinere Problem der raschen Strömung bzw. des Ausflusses unter Berücksichtigung von Widerständen übrig bleibt. Es liegt auf der Hand, daſs wir bei dieser Untersuchung nicht mehr von den speziellen Gleichungen der letzten Paragraphen ausgehen dürfen, sondern uns eine breitere Grundlage verschaffen müssen. Daher wollen wir nur noch an der Annahme festhalten, daſs die Bewegung stationär nnd nur in einer bestimmten Richtung erfolgt, daſs also die durch Querschnittsänderungen des Gasstromes bedingten Seitenbewegungen ebenso vernachlässigt werden dürfen wie der Einfluſs der Schwere.

Von dem Gasstrome setzen wir nun voraus, daſs er zwischen zwei beliebig herausgeschnittenen Querschnitten F_1 und F_2 (Fig. 34)

in der Zeiteinheit die Arbeit L mkg nach aufsen abgibt, gleichzeitig aber die Wärmemenge Q von da anfnimmt. Infolge der stationären Bewegung passiert nun in der Sekunde dieselbe Gewichtsmenge G des Gases jeden Querschnitt, so dafs die Kontinuitätsgleichung auch hier die uns schon aus § 10 Gl. (9) bekannte Form

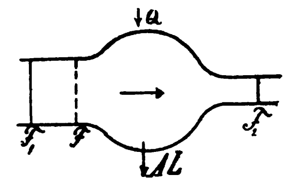


Fig. 34.

$$G = F_1 u_1 \gamma_1 = F_2 u_2 \gamma_2 = F u \gamma \,. \quad (1)$$

besitzt, in der u_1 und u_2 bew. u die Geschwindigkeiten und $\gamma_1\ \gamma_2\ \gamma$ die spezifischen Gewichte des Gases im Momente des Passierens der Querschnitte $F_1\ F_2\ F$ bedeuten. Die spezifischen Gewichte hängen natürlich mit den spezifischen Volumen $v_1\ v_2$ und v durch die Definitionsgleichungen

$$v_1 \gamma_1 = v_2 \gamma_2 = v \gamma = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

zusammen. Der Energieinhalt von 1 kg des Gases sei in den Querschnitten bzw. $U_1\ U_2$ und U, so dafs also zwischen beiden Querschnitten eine .Energieänderung $U_1 - U_2$ eingetreten sein möge. Im Querschnitt F empfängt weiterhin der Gasstrom durch die nachdrängende Masse unter dem Drucke p im Zeitelement dt ein Element der Verdrängungsarbeit, welches sich mit dem Wegelemente $dx = u\,dt$ zu

$$F p\, dx = F p\, u\, dt = p \frac{G}{\gamma} dt = G p v\, dt$$

oder pro Sekunde zu Gpv berechnet. Im Querschnitte F_1 beträgt diese Arbeit $G p_1 v_1$ und wird von der nachdrängenden Masse auf die zwischen F_1 und F_2 befindliche übertragen, wenn die Bewegung in der Richtung $F_1 F_2$ erfolgt. In F_2 dagegen leistet die Gasmasse G die entsprechende Arbeit $G p_2 v_2$ zur Verdrängung der vor ihr befindlichen, so dafs wir als **gesamten Energieaufwand** zur Überführung des Körpers aus dem Zustand U_1 in den Zustand U_2. zwischen beiden Querschnitten den Betrage

$$A G \left\{ (U_1 + p_1 v_1) - (U_2 + p_2 v_2) \right\}$$

erhalten.

Nimmt nun die Geschwindigkeit zwischen F_1 und F_2 von u_1 zu auf u_2, so entspricht dem eine Änderung des Äquivalents der kinetischen Energie um

$$AG\left(\frac{u_1^2}{2g} - \frac{u_2^2}{2g}\right),$$

während gleichzeitig nach aufsen die Arbeit L abgegeben und die Wärme Q aufgenommen wird. Demnach besteht die Energiegleichung

$$AG\left\{U_1 - U_2 + p_1v_1 - p_2v_2 + \frac{u_1^2}{2g} - \frac{u_2^2}{2g}\right\} + Q = AL \quad . \quad (3),$$

in welcher die Bewegungswiderstände, soweit sie nicht in der äufseren Arbeit L mit enthalten sind, gar nicht vorkommen. Es liegt dies einfach daran, dafs die hier nicht explizite zum Ausdruck gelangten Bewegungswiderstände analog der Reibung Umwandlungen von kinetischer Energie der Gesamtmasse des Gases in Wärme, d. h. in kinetische Molekularenergie herbeiführen, welche in den gleichzeitigen Änderungen von U und $\frac{u^2}{2g}$ in Gl. (3) enthalten sind.

Rücken die beiden Querschnitte unendlich nahe zusammen so kann man auch an Stelle von (3) schreiben

$$AG\left\{dU + d(pv) + \frac{1}{g}u\,du\right\} = dQ - A\,dL \quad . \quad (3\text{a})$$

Die Abgabe der Arbeit L nach aufsen durch die strömende Masse können wir uns durch Vermittlung eines Flügelrades (einer sog. Turbine) denken, welches in den Strom eingebaut ist, während seine Welle durch Stopfbüchsen herausragt. Umgekehrt kann man natürlich durch das Flügelrad auch Arbeit in die strömende Masse hineinleiten und auf diese Weise die Strömung unterstützen bzw. ihr entgegenwirken. Allen diesen Modifikationen wird man durch die Wahl des Vorzeichens von AL in der Gl. (3) gerecht, welche in dieser Allgemeinheit wohl zuerst von Zeuner aufgestellt wurde.

Beachtet man nun, dafs die Zustandsänderung jedes Massenelementes während der Strömung stets unter allseitig gleichem Drucke erfolgt, der mit dem Drucke im Innern des Elementes gerade übereinstimmt, so mufs auch die gewöhnliche Hauptgleichung für das Gesamtgewicht G gelten, wenn man noch die während der Strömung durch Überwinden von Widerständen in Wärme umgewandelte Energie W als Wärmezufuhr auffafst und zu der

von aufsen eindringenden Wärme Q addiert. Somit lautet für diesen Fall die Wärmegleichung

$$dQ + dW = AG\,(dU + p\,dv) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Addieren wir diese Formel zu (3a), so fällt dQ und dU heraus und es bleibt

$$AG\left(v\,dp + \frac{1}{g}\,u\,du\right) + dW + A\,dL = 0 \quad . \quad . \quad (5)$$

Findet keine Arbeitsabgabe während der Strömung nach aufsen statt, so wird $dL = 0$ und wir erhalten für die Strömung ohne äufsere Arbeitsleistung

$$AG\left(v\,dp + \frac{1}{g}\,u\,du\right) + dW = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (5a)$$

eine Formel, die mit Gl. (1) des vorigen Paragraphen identisch ist, wenn wir das Element der Widerstandsarbeit

$$dW = AG\,\frac{u^2}{g}\;\frac{dy}{r} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

setzen. Vernachlässigen wir dagegen diese Widerstandsarbeit ganz, so erhalten wir aus (5a) die Gl. (1c) des § 10, welche unserer Theorie des Ausflusses durch gut abgerundete, hinreichend kurze und darum widerstandsfreie Mündungen zugrunde lag. Damit ist nachgewiesen, dafs die früher behandelten Erscheinungen sich als Spezialfälle der allgemeinen stationären Strömung unterordnen.

Nach den Feststellungen des letzten Paragraphen dürfen wir für den Bewegungswiderstand auf dem Wegelement dx allgemein

$$dW = AG\,\frac{u^2}{g}\,\zeta\,dx \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6a)$$

setzen, worin ζ einen mit dem Rohrdurchmesser veränderlichen Widerstandskoeffizienten bedeutet. Führen wir diesen Ausdruck in die Gl. (5a) ein, so ergibt sich für die stationäre arbeitslose Strömung

$$v\,dp + \frac{1}{g}\,u\,du + \zeta\,\frac{u^2}{g}\,dx = o \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

und, wenn sie, was für rasche Strömung nahezu immer zutrifft, adiabatisch erfolgt, aus (3a)

$$dU + d(pv) + \frac{1}{g} u\,du = o \quad \ldots \quad (8)$$

Für ein vollkommenes Gas ist nun $A\,dU = c_v\,dT$ und $RT = pv$, also

$$dU + d(pv) = \left(\frac{c_v}{AR} + 1\right) d(pv) = \frac{c_p}{c_p - c_v} d(pv) = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} d(pv),$$

mithin wird aus (8)

$$\frac{\varkappa}{\varkappa - 1} d(pv) + \frac{1}{g} u\,du = 0$$

oder

$$\varkappa v\,dp + \varkappa p\,dv = -\frac{\varkappa - 1}{g} u\,du \quad \ldots \quad (8a)$$

Weiterhin ergibt sich aus Gl. (1) $Gv = Fu$ durch Differentiation und Elimination der für alle Querschnitte im Beharrungszustande konstanten Durchflußmenge G

$$dv = v\left(\frac{du}{u} + \frac{dF}{F}\right) \quad \ldots \ldots \quad (1a),$$

so daß man jetzt dv aus (8a) eliminieren kann. Man erhält auf diese Weise

$$\varkappa v\,dp + \varkappa pv \frac{du}{u} + \varkappa pv \frac{dF}{F} = (1 - \varkappa) \frac{u\,du}{g}$$

oder

$$g\varkappa pv \left(\frac{dp}{p} + \frac{dF}{F}\right) = \left\{(1 - \varkappa) u^2 - g\varkappa pv\right\} \frac{du}{u}.$$

Beachtet man nun, daß $a = \sqrt{\varkappa g p v}$ nichts anderes als die Schallgeschwindigkeit des Gases für den Zustand pv darstellt, so schreibt sich die letzte Gleichung auch in der Form

$$a^2 \left(\frac{dp}{p} + \frac{dF}{F}\right) = \left\{(1 - \varkappa) u^2 - a^2\right\} \frac{du}{u} \quad \ldots \quad (9)$$

Setzt man den Ausdruck für du hieraus in die Strömungsgleichung (7) ein, so geht diese über in

$$\left\{(1-\varkappa)u^2 - a^2\right\} v\,dp + \frac{u^2 a^2}{g}\left(\frac{dp}{p} + \frac{dF}{F}\right) + \zeta \frac{u^2}{g}\left\{(1 - \varkappa) u^2 - a^2\right\} dx = 0,$$

oder unter Zusammenziehung einiger Glieder und mit Rücksicht auf $\varkappa g p v = a^2$ behufs Elimination von v

$$\frac{dp}{dx} = -\zeta \varkappa p \frac{u^2}{a^2}\left(1 - \frac{\varkappa u^2}{u^2 - a^2}\right) - \frac{\varkappa p}{F}\frac{u^2}{u^2 - a^2}\frac{dF}{dx} \quad . \quad (10)$$

Statt dessen kann man auch nach Division mit p kürzer schreiben

$$\frac{1}{\varkappa}\frac{d \lg n\, p}{dx} = -\zeta \frac{u^2}{a^2}\left(1 - \frac{\varkappa u^2}{u^2 - a^2}\right) - \frac{u^2}{u^2 - a^2}\frac{d \lg n\, F}{dx} \quad (10a)$$

Mit dieser Formel läfst sich das Verhalten eines Gases während der stationären Strömung schon recht gut, wenigstens qualitativ übersehen und mit der Erfahrung vergleichen. Zunächst erkennt man, dafs für langsame Strömungen, bei denen u klein ist gegen die Schallgeschwindigkeit a, das Quadrat u^2 gegen a^2 vernachlässigt werden darf. Damit hätte man für langsame Strömung

$$\frac{1}{\varkappa}\frac{d \lg n\, p}{dx} = -\zeta \frac{u^2}{a^2}\left(1 + \varkappa \frac{u^2}{a^2}\right) + \frac{u^2}{a^2}\frac{d \lg n\, F}{dx},$$

oder mit Vernachlässigung von $u^4 : a^4$ gegen $u^2 : a^2$

$$\frac{1}{\varkappa}\frac{d \lg n\, p}{dx} = \left(\frac{d \lg n\, F}{dx} - \zeta\right)\frac{u^2}{a^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Für zylindrische Rohre verschwindet $d \lg n\, F : dx$ und wir erhalten mit $a^2 = \varkappa g p v = \varkappa g R T$ die Formel (1a) des vorigen Paragraphen, welche unter allen Umständen auf einen Druckabfall in der Stromrichtung übereinstimmend mit der Erfahrung führt. Der Widerstandskoeffizient ζ ist nun, wie wir früher gesehen haben, nicht konstant, sein Wert ergibt sich aus dem Vergleich von (11) mit Gl. (3a) des vorigen Paragraphen für zylindrische Rohre zu

$$\zeta = \frac{CR}{D^{\mu}} g \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12),$$

worin R die Gaskonstante bedeutet und nach dem vorigen Paragraphen (siehe das Zahlenbeispiel) $\mu = 1{,}31$, $C = 0{,}0000167$ zu setzen ist, wenn der Rohrdurchmesser D und die Rohrlänge x in Metern, sowie die Geschwindigkeit u in Metern pro Sekunde

gemessen wird. Damit können wir an Stelle von (11) auch schreiben

$$\frac{d \lg n p}{d x} = \varkappa \left(\frac{d \lg n F}{d x} - g \frac{C R}{D^\mu} \right) \frac{u^2}{a^2}, \quad . \quad . \quad . \quad (11a)$$

und wir erkennen, dafs ein Druckabfall oder eine Drucksteigerung eintritt, je nachdem

$$\frac{d \lg n F}{d x} \lesseqgtr g \frac{C R}{D^\mu},$$

bzw. wegen $F = \frac{\pi}{4} D^2$

$$\frac{d D}{d x} \lesseqgtr g \frac{C R}{2 D^{\mu - 1}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11b)$$

ausfällt. Für konisch konvergente Rohre in der Stromrichtung ist nun ohnehin $dD : dx < 0$, so dafs in diesen sich stets ein Druckabfall einstellen wird. In konisch divergenten Rohren nimmt dagegen der Bruch $1 : D^{\mu - 1} = 1 : D^{0,31}$ in der Stromrichtung ab, während $dD : dx > 0$ bleibt. Ein anfänglicher Druckabfall wird demnach in konisch divergenten Rohren beim Fortschreiten in der Stromrichtung verschwinden und kann schliefslich sogar in eine Drucksteigerung übergehen. Die Gröfse dieser Druckänderungen hängt natürlich nicht allein von dem Werte der Klammerausdrücke in (11) bzw. (11a) ab, sondern auch besonders von der Geschwindigkeit u, auf deren Ermittlung wir weiter unten zurückkommen. Dagegen erkennt man schon jetzt, dafs an Stellen mit plötzlichen Querschnittsänderungen, d. h. für

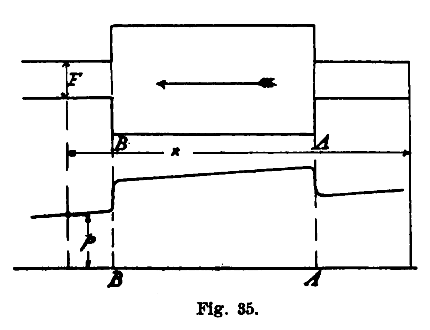


Fig. 35.

$$\frac{dF}{dx} = \pm \infty$$

auch plötzliche Druckänderungen eintreten müssen, und zwar ein Druckabfall bei Verengung und eine Drucksteigerung bei plötzlicher Erweiterung des Rohres, wie es in Fig. 35 an den Stellen A und B angedeutet ist.

Wir gehen nunmehr zu den Erscheinungen über, bei denen die Stromgeschwindigkeit u mit der Schallgeschwindigkeit a der Gröfse nach vergleichbar wird. Dies tritt immer dann ein, wenn durch das Rohr ein Ausflufs des Gases mit relativ grofsem Druckverhältnis an beiden Enden stattfindet. Ist dieses Ausflufsrohr zylindrisch, so haben wir an Stelle von (10)

$$\frac{d \lg n p}{d x} = \varkappa \zeta \frac{u^2}{a^2} \frac{a^2 + u^2 (\varkappa - 1)}{u^2 - a^2} \quad . \quad . \quad . \quad (13),$$

woraus mit $\varkappa > 1$ hervorgeht, dafs das Vorzeichen der Druckänderung lediglich davon abhängt, ob $u \gtrless a^2$ ist. Nun haben neuerdings Fliegner[1]) und Zeuner[2]) unabhängig voneinander Versuche über das Durchströmen von Luft durch zylindrische Rohre angestellt, und zwar der erstere unter höherem Überdruck in die Atmosphäre, der letztere aus der Atmosphäre in eine vorher entleerte Vorlage, also ins Vakuum. In beiden Fällen wurden die Druckmessungen durch drei feine Bohrungen in der Rohrwand vermittelt, von denen zwei nahe den Rohrenden, eine in der Rohrmitte sich befand. Die Fliegnerschen Ergebnisse als Funktion des Verhältnisse des Aufsendrucks zum Innendruck $p_a : p_i$ sind in Fig. 36 a dargestellt, in welcher die Punktreihen 1, 2, 3 den ebenso bezeichneten Manometerbohrungen in den Rohren Fig. 36 b derart entsprechen, dafs senkrecht übereinander befindliche Punkte einem und demselben Versuche zugehören. Man erkennt, dafs nach dem Unterschreiten des kritischen Druckverhältnisses $p_a : p_i = p_k : p_i$ die Druckverhältnisse an den ein-

Fig. 36 a.

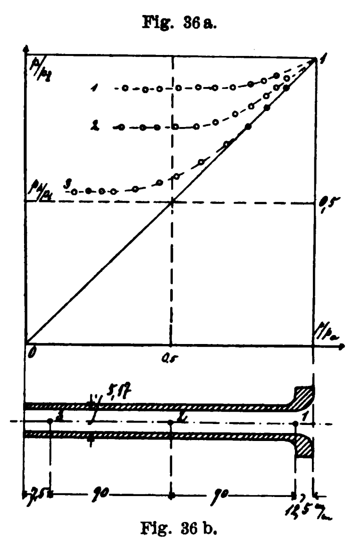


Fig. 36 b.

[1]) Schweiz. Bauzeitung, Bd. XXXI, 1898.

[2]) Zeuner: Techn. Thermodynamik, 2. Aufl. 1900. Bd. I, S. 264 ff.

zelnen Meſsstellen nahezu konstant geblieben sind, was natürlich darauf zurückzuführen ist, daſs in der Mündung nahe dem Punkte 3 die Strömungsgeschwindigkeit u mit der Schallgeschwindigkeit a identisch geworden ist. Da die Druckänderung $dp : dx$ in der Stromrichtung durchweg negativ war, so folgt aus Gl. (13), daſs innerhalb des Rohres durchweg $u < a$ geblieben ist. Auch die Zeunerschen Versuche, bei denen ein glattes Messingrohr von 5,1 mm Durchmesser und ca. 4 m Länge angewandt und mit einem Vakuum von 22,6 mm Wassersäule in der Vorlage begonnen wurde, ergaben in gleicher Weise zusammengestellt ein dem Fliegnerschen ähnliches Diagramm, welches in Fig. 37 der Deutlichkeit halber mit vergröſsertem Abscissenmaſsstabe verzeichnet ist. Die Meſsstellen 1 und 3 be-

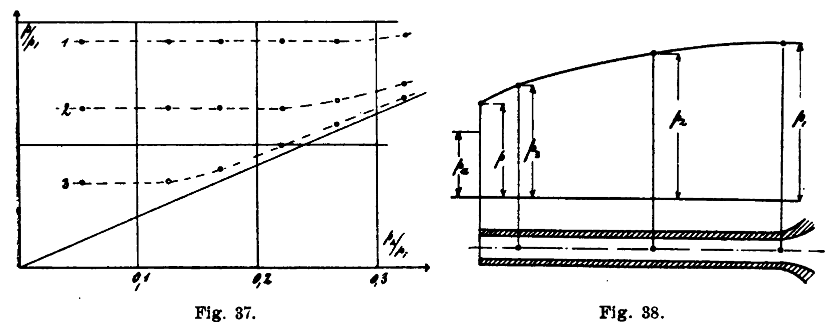


Fig. 37. Fig. 38.

fanden sich hier 76 bzw. 74 mm von den Rohrenden, so daſs an der Stelle 3 wahrscheinlich noch ein erheblicher Überdruck geherrscht haben dürfte. Wenn sich darum auch über den Ausfluſsvorgang selbst daraus nichts weiter entnehmen läſst, als daſs derselbe infolge der Widerstände in der langen Leitung nicht mehr unter dem kritischen Druckverhältnis $p_k : p_i$, welches übrigens aus demselben Grunde auch bei Fliegner an der Meſsstelle 3 schon unterschritten war, sich vollzieht, so stimmen doch beide Versuchsreihen dahin überein, daſs der Druck im Rohre in der Stromrichtung stetig abnimmt und daher die Stromgeschwindigkeit sicher nicht vor der Mündung die Schallgeschwindigkeit erreicht.

Dies letztere trat bei den Versuchen ein, sobald zwischen dem Mündungsdruck und dem Druck vor der Mündung eine endliche Differenz bestand, welche sich im Diagramm Fig. 38 der

Drücke als Funktion des Abstandes auf der Rohrachse als Spannungssprung kennzeichnet, für den in Gl. (13) $\frac{dp}{dx} = -\infty$ zu setzen ist. Dies aber ist nur möglich für $u = a$, so dafs die Strömgeschwindigkeit in der Mündung eines zylindrischen Rohres immer dann mit der Schallgeschwindigkeit übereinstimmen mufs, wenn der Mündungsdruck gröfser ist als der Druck vor der Mündung. Der Mündungsdruck p kann nun sowohl aus den Versuchen von Zeuner wie aus denen Fliegners durch Extrapolation[1]) im nebenstehenden Diagramm erhalten werden. Anderseits aber läfst er sich auch leicht berechnen, wozu wir am einfachsten auf Gl. (8) bzw. (8a) zurückgreifen. Diese Gleichungen ergeben durch Integration

$$u^2 - u_1^2 = 2g \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} (p_1 v_1 - p v) \quad . \quad . \quad . \quad (14),$$

worin der Index 1 irgend einen Anfangszustand bedeutet. Nehmen wir hierfür den bekannten Zustand im Ausflufsreservoir, so ist wegen der Ruhe in demselben zunächst $u_1 = 0$ oder

$$u^2 = 2g \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} (p_1 v_1 - p v) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14a)$$

Setzen wir dann noch für den Mündungsquerschnitt nach dem obigen Satze

$$u^2 = a^2 = \varkappa g p v,$$

so folgt

$$a^2 = \varkappa g p v = \frac{2 g \varkappa}{\varkappa + 1} p_1 v_1 = \frac{2}{\varkappa + 1} a_1^2 \quad . \quad . \quad . \quad (15),$$

wenn man mit a_1 die dem Zustande $p_1 v_1$ entsprechende Schallgeschwindigkeit bezeichnet. Anderseits beobachtet man die Ausflufsmenge G, für welche die Gl. (1) bzw. (2), d. h. hier $G v = F a$, gilt. Mit $a^2 = \varkappa g p v$ folgt daraus

$$a = \varkappa g \frac{F}{G} p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16),$$

[1]) Diese Extrapolation ist natürlich nur zulässig für sehr geringe Abstände von den benachbarten Mefsstellen im Verhältnis zur gesamten Rohrlänge. Diese Bedingung ist aber bei Zeuners und Fliegners Anordnungen durchaus erfüllt.

so dafs sowohl der Berechnung der Schallgeschwindigkeit im Mündungsquerschnitt wie auch der Ermittlung des Mündungsdruckes selbst nichts mehr im Wege steht. Die erstere ist, wie man aus (15) sofort erkennt, von den Widerständen in der Rohrleitung durchaus unabhängig. Dieselben ziehen, wie schon Zeuner, der die Formel (15) abgeleitet hat, bemerkte, lediglich die Ausflufsmenge bedeutend herab. Der nach (16) aus Zeuners Versuchen berechnete Mündungsdruck p steht übrigens in voller Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Extrapolation in Fig. 38. Für die weiteren Untersuchungen ist nun noch der Umstand bedeutungsvoll, dafs die letzten Formeln (14) bis (16) ganz unabhängig von der Änderung des Querschnitts längs der Rohrachse sind, also durchaus nicht blofs für zylindrische Rohre gelten. Wir dürfen demnach auch für den allgemeinen Fall von ihnen Gebrauch machen und insbesondere an Stelle von (14a), d. h. für den anfänglichen Ruhezustand $p_1 v_1$ mit $u_1 = 0$

$$u^2(\varkappa - 1) = 2(a_1^2 - a^2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

setzen, worin a wieder die dem Produkte pv entsprechende Schallgeschwindigkeit bedeutet. Für $u = a$ geht (17) in (15) über, und zwar unabhängig davon, ob dieser Fall erst am Rohrende oder schon im Innern des Rohres eintritt, so dafs nur ein und dieselbe durch (15) gegebene Schallgeschwindigkeit an irgend einer Stelle mit der Stromgeschwindigkeit übereinstimmen kann.

Für zylindrische Rohre fand dieses Zusammenfallen am Rohrende statt und bedingte dort einen Spannungssprung; in Rohren mit veränderlichem Querschnitt ergibt sich dagegen für die zugehörige Stelle, wenn wir die Gl. (10a) beiderseits mit $u^2 - a^2$ multiplizieren, also schreiben

$$(u^2 - a^2)\left(\frac{1}{\varkappa}\,\frac{d \lg n\, p}{dx} + \zeta\,\frac{u^2}{a^2}\right) = u^2\left(\zeta \varkappa\,\frac{u^2}{a^2} - \frac{d \lg n\, F}{dx}\right) \quad (18),$$

und erst dann unter der Voraussetzung eines stetigen Druckverlaufes $u^2 = a^2$ setzen,

$$\frac{d \lg n\, F}{dx} = \varkappa \zeta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Da dieser Wert stets positiv ist, so erkennt man, dafs die Stromgeschwindigkeit mit der Schallgeschwindigkeit nur im Innern divergenter Rohre zusammenfallen kann. Eine solche Stelle wollen wir als tönenden Querschnitt und mit F_0 bezeichnen, weil dort, wie wir im vorletzten Paragraphen gesehen haben, stationäre Schallwellen möglich sind. Für den Zustand des Gases im Querschnitt F_0 gilt alsdann die aus (17) für $u^2 = a^2 = \varkappa g p_0 v_0$ hervorgehende, mit (15) streng genommen identische Gleichung

$$p_0 v_0 = \frac{2}{\varkappa + 1} p_1 v_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20),$$

welche für umkehrbar adiabatische Expansion aus dem Anfangszustand, wie sie für gut abgerundete, d. h. genauer überhaupt widerstandsfreie Mündungen sich einstellt, in die bekannte Formel für den kritischen Mündungsdruck beim Ausflufs übergeht. Dies wird man in erster Annäherung auch für unseren Vorgang annehmen dürfen, wenigstens so lange die Querschnittsänderung bis zu F_0 vollkommen stetig verläuft. Damit bestimmt sich der Druck im tönenden Querschnitt für den Eintritt der Schallgeschwindigkeit mit $p_0 v_0^\varkappa = p_1 v_1^\varkappa$ einfach zu

$$p_0 = p_1 \left(\frac{2}{\varkappa + 1}\right)^{\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20a),$$

während er für geringere Geschwindigkeiten nicht so tief herabsinkt.

Schreiben wir nunmehr die Gl. (18) in der Form

$$\left(\frac{1}{\varkappa} \frac{d \lg n p}{dx} + \zeta \frac{u^2}{a^2}\right) = \frac{u^2}{u^2 - a^2} \left(\varkappa \zeta \frac{u^2}{a^2} - \frac{d \lg n F}{dx}\right) \quad (18a)$$

und führen in dieselbe den tönenden Querschnitt durch (19) ein, ohne die Stromgeschwindigkeit mit der Schallgeschwindigkeit zu identifizieren, so ergibt sich

$$\frac{d \lg n p}{dx} = \varkappa \zeta (\varkappa - 1) \frac{u^2}{a^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21),$$

also ein positiver Wert für die Druckänderung, d. h. erreicht die Stromgeschwindigkeit im tönenden

Querschnitt nicht die Schallgeschwindigkeit, so wird derselbe vom Gase unter Drucksteigerung passiert. Nun können wir aber auch die Gl. (7) durch Einführung der Schallgeschwindigkeit $a^2 = \varkappa g p v$ auf die Form

$$\frac{u^2}{a^2}\,\frac{d\lg\mathrm{n}\, u}{dx} = -\left(\frac{1}{\varkappa}\,\frac{d\lg\mathrm{n}\, p}{dx} + \zeta\,\frac{u^2}{a^2}\right) \quad . \; . \; . \quad (22)$$

bringen.

Diese Gleichung liefert uns sofort als Bedingung für den Eintritt eines ausgezeichneten Wertes der Geschwindigkeit mit $du : dx = 0$

$$\frac{d\lg\mathrm{n}\, p}{dx} = -\varkappa\zeta\,\frac{u^2}{a^2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (23)$$

und nach Einsetzen dieses Ausdruckes in (18a)

$$\frac{d\lg\mathrm{n}\, F}{dx} = +\varkappa\zeta\,\frac{u^2}{a^2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (24),$$

woraus, da sowohl u^2 und a^2, als auch $\varkappa$ und ζ stets positiv sind, hervorgeht, dafs ausgezeichnete Werte der Stromgeschwindigkeit nur in divergenten Rohren und bei abnehmendem Drucke auftreten können.

Durch Addition von (23) und (24) folgt weiter

$$\frac{d\lg\mathrm{n}\, F p}{dx} = 0 \quad \text{oder} \quad p F = C_0 \quad . \; . \; . \; . \quad (25)$$

d. h. die Druckkurve im pF-Diagramm hat im Punkte der maximalen Stromgeschwindigkeit die Richtung der gleichseitigen Hyperbel durch diesen Punkt.

Die vorstehende Theorie der stationären Strömung des Verfassers[1]) ist nun von Prandtl und Proell[2]) gleichzeitig und unabhängig voneinander etwas weiter ausgebildet worden, worauf wir mit Rücksicht auf die Versuchsergebnisse von Stodola noch mit einigen Worten eingehen müssen. Substituiert man in unserer Gl. (7) und (14a) $v = \frac{Fu}{G}$, so folgt

---

[1]) Lorenz: Die stationäre Strömung von Gasen durch Rohre mit veränderlichem Querschnitt. Phys. Zeitschr. IV. 1903 u. Zeitschr. d. V. d. Ing. 1903.

[2]) Prandtl: Beitrag zur Theorie der Durchströmung durch Düsen, mit einem Zusatz von Proell; Ztschr. d. V. deutscher Ingenieure 1904.

$$\left.\begin{aligned} \frac{pF}{G} &= \frac{p_1 v_1}{u} - \frac{\varkappa - 1}{2g\varkappa} u \\ \frac{F\,dp}{G} &+ \frac{du}{g} + \zeta \frac{u}{g}\,dx = 0 \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

Die erste dieser Gleichungen ergibt durch Differentiation

$$\frac{F\,dp}{G} + p\frac{dF}{G} = -\left(\frac{p_1 v_1}{u^2} + \frac{\varkappa - 1}{2g\varkappa}\right) du$$

und nach Subtraktion der zweiten Gl. (26)

$$p\frac{dF}{G} - \frac{du}{g} = -\left(\frac{p_1 v_1}{u^2} + \frac{\varkappa - 1}{2g\varkappa}\right) du + \zeta \frac{u}{g}\,dx$$

oder

$$p\,\frac{F\,d\lg n F}{G} = \left\{\frac{1}{g} - \left(\frac{p_1 v_1}{u^2} + \frac{\varkappa - 1}{2g\varkappa}\right)\right\} du + \frac{\zeta u}{g}\,dx$$

Ersetzt man hierin $p\,\frac{F}{G}$ durch die rechte Seite der ersten Gl. (26), so folgt

$$\frac{d\lg n\,u}{dx} = \frac{\left(\frac{p_1 v_1}{u^2} - \frac{\varkappa - 1}{2g\varkappa}\right)\frac{d\lg n F}{dx} - \frac{\zeta}{g}}{\frac{\varkappa + 1}{2g\varkappa} - \frac{p_1 v_1}{u^2}} \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

d. h. eine Differentialgleichung zwischen u und x, deren Integration allerdings die Kenntnis der Abhängigkeit der Gröfsen F und ζ von x voraussetzen würde. Das allgemeine Integral hat dann die Form

$$\Phi\,(u, x) = C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28),$$

worin, da bei unverändertem Innendruck p_1 jedem Aufsendruck p_2 ein anderer Verlauf der Druckkurve $p = f(x)$ also auch der Geschwindigkeitskurve entspricht, der Parameter C eine Funktion von p_2 sein mufs. Nun ist aber auch erfahrungsgemäfs durch p_2 bei festgelegtem $p_1 v_1$ die Ausflufsmenge G gegeben, so dafs wir den Parameter C in dieser ausdrücken dürfen. Es entsteht nun die Frage, ob wie beim Ausflufs aus einfachen Mündungen auch für den allgemeinen Fall die Ausflufsmenge G beim Sinken von p_2 unter einem gewissen Betrag konstant, also unabhängig von p_2 wird. Alsdann wird $dG = 0$, also G ein Maximum sein und wegen des Zusammenhanges mit C auch

$$dC = \frac{\partial \Phi}{\partial u} du + \frac{\partial \Phi}{\partial x} dx = 0 \quad \ldots \quad (28a)$$

sein.[1]) Nach Gl. (27) ist aber dann

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial u} &= 0 = \left(\frac{\varkappa+1}{2g\varkappa} - \frac{p_1 v_1}{u^2}\right)\frac{1}{u} \\ \frac{\partial \Phi}{\partial x} &= 0 = \frac{\zeta}{g} - \left(\frac{p_1 v_1}{u^2} - \frac{\varkappa-1}{2g\varkappa}\right)\frac{d \lg n F}{dx} \end{aligned}\right\} \quad . \quad (28b)$$

zwei Bedingungen, welche mit (15) auf $u = a$ und den durch (19) definierten tönenden Querschnitt führen, d. h. im Falle der tönende Querschnitt wirklich mit Schallgeschwindigkeit durchströmt wird, erreicht die Ausflufsmenge G ein Maximum und bleibt unabhängig vom Aufsendruck, ganz wie beim Ausflufs aus widerstandsfreien Mündungen.

Dieser Satz wird nun durch die schon in § 10 erwähnten Versuche von Blaefs-Gutermuth sowie solche von Stodola[2]) an divergenten Rohren vollkommen bestätigt. Dieselben ergaben für die Durchflufsmenge G in ihrer Abhängigkeit vom Verhältnis $p_2 : p_1$ des Aufsendrucks zum Gefäfsdrucke das in Fig. 39 dargestellte Diagramm, in welches dasjenige für widerstandsfreie Mündungen punktiert eingetragen ist. Das letztere verläuft horizontal, solange der Aufsendruck höher ist als der kritische Mündungsdruck p_0, während für divergente Rohre sich ein bedeutend höherer Wert p'_0 ergibt. Dies deutet darauf

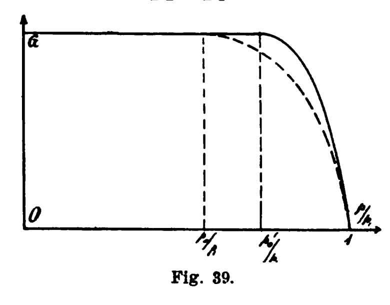


Fig. 39.

---

[1]) Die Bedingung $dG = \frac{dG}{dC} dC = 0$ könnte natürlich auch durch die Gleichung $\frac{dG}{dC} = 0$ erfüllt werden, deren Diskussion allerdings die Kenntnis des Zusammenhangs G und C voraussetzt. Die Gl. (28a) versagt nur in dem unwahrscheinlichen Falle, dafs $dG : dC = \infty$ wird.

[2]) Stodola: Die Dampfturbinen und die Aussichten der Wärmekraftmaschinen. Zeitschr. d. V. d. Ingenieure 1903, auch in Buchform erschienen.

hin, dafs innerhalb des divergenten Rohres tiefere Pressungen als der Aufsendruck, also Druckminima sich einstellen werden, bzw. dafs der hierfür gültige kritische Druck p_0' im tönenden Querschnitt mit höheren Aufsendrucken vereinbar ist. In der Tat fanden sowohl Fliegner mit Luft, als auch Stodola mit

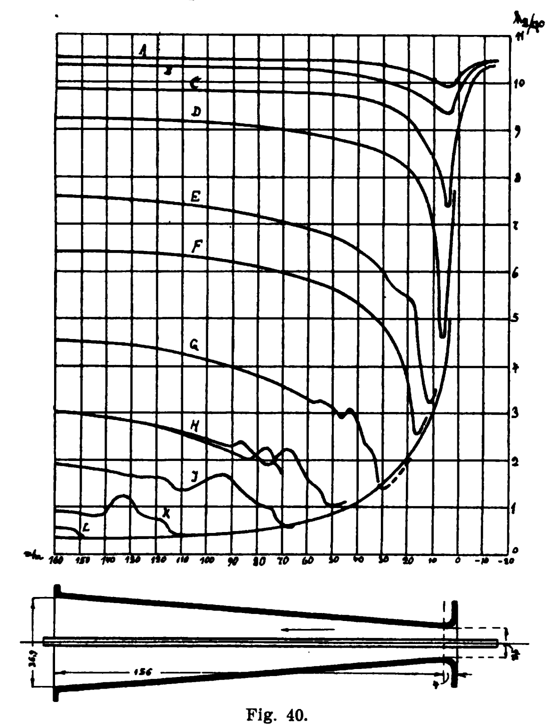


Fig. 40.

Dampf ganz erhebliche Depressionen im Rohrinnern, wie aus dem der Stodolaschen Abhandlung entnommenen Druckkurvendiagramm Fig. 40 deutlich hervorgeht.

Wird der tönende Querschnitt nicht mit Schallgeschwindigkeit, sondern mit $u < a$ passiert, so erhält man für den Eintritt eines Druckminimums aus Gl. (18a) nach Wegschaffen des Nenners $u^2 - a^2$ mit $\frac{dp}{dx} = 0$

$$\frac{d \lg n F}{dx} = (\varkappa - 1) \zeta \frac{u^2}{a^2} + \zeta > 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

d. h. die Bedingung für divergente Rohre in Übereinstimmung mit Stodolas Diagramm. Mit Hilfe der Formeln (26) und (15) schreibt sich Gl. (27) auch kürzer

$$\frac{d \lg n\, u}{dx} = \frac{\frac{d \lg n\, F}{dx} - \varkappa \zeta \frac{u^2}{a^2}}{\frac{\varkappa + 1}{2}\left(\frac{u^2}{a^2} - 1\right)} \quad \ldots \ldots \quad (27a)$$

Dieser Ausdruck wird positiv, d. h. die Geschwindigkeit nimmt an der betrachteten Stelle zu, wenn dort

$$\text{für } u^2 \gtrless a^2, \quad \frac{d \lg n\, F}{dx} \gtrless \varkappa \zeta \frac{u^2}{a^2},$$

und die Geschwindigkeit nimmt ab, wenn

$$\text{für } u^2 \gtrless a^2, \quad \frac{d \lg n\, F}{dx} \lessgtr \varkappa \zeta \frac{u^2}{a^2}$$

ist. Im kleinsten Querschnitt, d. h. für $\frac{d \lg n\, F}{dx} = 0$ kann hiernach eine Geschwindigkeitszunahme nur eintreten, solange dort die Schallgeschwindigkeit noch nicht erreicht ist. Alsdann hat man auch für den tönenden Querschnitt aus (27a) und (19)

$$\frac{d \lg n\, u}{dx} = -\frac{2 \varkappa \zeta}{\varkappa + 1} \quad \ldots \ldots \quad (30),$$

wonach im tönenden Querschnitt die Stromgeschwindigkeit abnimmt, solange sie die Schallgeschwindigkeit noch nicht erreicht hat.

Tritt dies dann ein, so ergibt mit (15) und (19) Gl. (27) bzw. (27a) den unbestimmten Wert $\frac{0}{0}$. Differenziert man jedoch Zähler und Nenner, so folgt

$$\frac{2 p_1 v_1}{u^2}\left(\frac{d \lg n\, u}{dx}\right)^2 = -\frac{2 p_1 v_1}{u^2} \frac{d \lg n\, F}{dx} \frac{d \lg n\, u}{dx}$$
$$+ \left(\frac{p_1 v_1}{u^2} - \frac{\varkappa - 1}{2 g \varkappa}\right) \frac{d^2 \lg n\, F}{dx^2} - \frac{1}{g} \frac{d \zeta}{dx}$$

oder mit (15) und (19)

$$\left(\frac{d \lg n\, u}{dx}\right)^2 + \varkappa \zeta \frac{d \lg n\, u}{dx} = \frac{1}{\varkappa + 1}\left(\frac{d^2 \lg n\, F}{dx^2} - \varkappa \frac{d \zeta}{dx}\right)$$

Diese Gleichung ergibt die beiden Werte

$$\frac{d \lg n u}{dx} = -\frac{\varkappa \zeta}{2} \pm \sqrt{\frac{\varkappa^2 \zeta^2}{4} + \frac{1}{\varkappa + 1}\left(\frac{d^2 \lg n F}{dx^2} - \varkappa \frac{d \zeta}{dx}\right)} \quad (31),$$

wonach die Kurve der u im tönenden Querschnitt einen Knotenpunkt besitzt, der durch den Schnitt zweier sich dort schneidender Kurvenzweige entsteht. Ganz analog folgt für die Druckkurve aus der zweiten Gl. (26), welche wir auch in der Form

$$\frac{Fp}{Gu} \frac{d \lg n p}{dx} + \frac{1}{g} \frac{d \lg n u}{dx} + \frac{\zeta}{g} = 0$$

schreiben können, mit der für den tönenden Querschnitt geltenden Beziehung

$$\frac{pF}{Gu} = \frac{pv}{u^2} = \frac{p_1 v_1}{u^2} - \frac{\varkappa - 1}{2 g \varkappa} = \frac{1}{g \varkappa},$$

sowie mit (31) auf

$$\frac{d \lg n p}{dx} = -\varkappa \zeta \left(1 - \frac{\varkappa}{2}\right) \mp \sqrt{\frac{\varkappa^2 \zeta^2}{4} + \frac{1}{\varkappa + 1}\left(\frac{d^2 \lg n F}{dx^2} - \varkappa \frac{d \zeta}{dx}\right)} \quad (32),$$

Es besitzt also auch die Druckkurve zwei Kurvenzweige, welche sich im tönenden Querschnitt schneiden.

Um über den Verlauf der von Stodola aufgenommenen Druckkurven auf theoretischem Wege Aufschlufs zu erhalten, müssen wir die Gl. (27) integrieren, was nur auf Grund einer Annahme über den Widerstandskoeffizienten ζ möglich ist. Setzen wir mit Prandtl und Proell im einfachsten Falle $\zeta = 0$, so erhalten wir offenbar eine umkehrbare adiabatische Zustandsänderung wie beim widerstandsfreien Ausflufs. Alsdann ergibt sich aus (27) durch Integration

$$F u \left(1 - \frac{(\varkappa - 1) u^2}{2 g \varkappa p_1 v_1}\right)^{\frac{1}{\varkappa - 1}} = C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33),$$

oder in Verbindung mit der ersten Gl. (26)

$$F u \left(\frac{p_1 v_1}{p v}\right)^{\varkappa - 1} = F u \left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} = C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33a),$$

wonach sich die Integrationskonstante durch Festlegung des Zustandes pv in irgendeinem Querschnitt F ergibt, da hierfür durch

$$u^2 = \frac{2g\varkappa}{\varkappa - 1}(p_1 v_1 - pv)$$

auch u gegeben ist. Für den tönenden Querschnitt erhalten wir aus (19)

$$\frac{d \lg n F}{dx} = 0 \quad \ldots \ldots \quad (19a),$$

derselbe fällt also hierfür mit dem kleinsten Querschnitt zusammen.

Wird in demselben die Schallgeschwindigkeit noch nicht erreicht, so folgt aus Gl. (27) und der zweiten Formel (26)

$$\frac{du}{dx} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{dp}{dx} = 0 \quad \ldots \ldots \quad (27b),$$

so dafs in diesem Falle Druck und Geschwindigkeit im tönenden Querschnitt ausgezeichnete Werte annehmen. Die Gleichung der Druckkurve ergibt sich nach Elimination der Gröfsen u und v aus Gl. (14a) mit Hilfe der Adiabate

$$p v^\varkappa = p_1 v_1^\varkappa,$$

sowie mit

$$G v = F u$$

zu

$$\frac{G^2}{F^2} = \frac{2g\varkappa}{\varkappa - 1}\frac{p_1}{v_1}\left\{\left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{2}{\varkappa}} - \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa+1}{\varkappa}}\right\} \quad \ldots \ldots \quad (34)$$

Die Konstante G bestimmt sich hierin durch Festlegung des Druckes p_2 für den Endquerschnitt F_2 und hat demnach für jede Druckkurve einen anderen Wert. Für $F = \pm \infty$, was für divergente Rohre auch $x = \infty$ bedingt, wird

$$p = 0 \quad \text{oder} \quad p = p_1,$$

d. h. die durch Gl. (34) gegebenen Druckkurven $A_0 B_0$, AB nähern sich dem Isobaren $p = 0$ und $p = p_1$ asymptotisch (Fig. 41). Natürlich hat hiervon nur der obere Zweig mit der Asymptote p_1 einen Sinn.

Für den Eintritt der Schallgeschwindigkeit im tönenden Querschnitt F_0 folgt aus (31) und (32) mit $\zeta = 0$

$$\frac{d \operatorname{lgn} u}{dx} = -\frac{d \operatorname{lgn} p}{dx} = \pm \sqrt{\frac{1}{\varkappa + 1} \frac{d^2 \operatorname{lgn} F}{dx^2}} \quad . \quad . \quad (31a),$$

so dafs in diesem Falle die beiden Kurvenzweige CDE_0 und C_0DE sich scheiden. Der Druck im tönenden Querschnitt wird jetzt vollkommen identisch mit dem für $\frac{d(G^2)}{dp} = 0$ und $F = F_0$

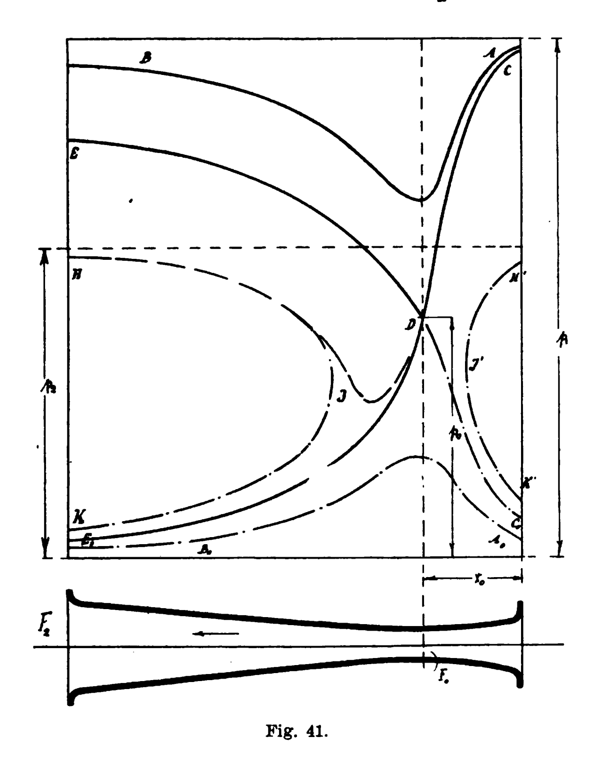


Fig. 41.

sich ergebenden kritischen Ausflufsdruck (20a) in widerstandsfreien Mündungen, und die Ausflufsmenge bleibt bei weiterer Abnahme des Druckes p_2 konstant. Wir können demnach an Stelle von (34) mit dieser konstanten Ausflufsmenge

$$G_0 = F_0 a \left(\frac{2}{\varkappa + 1}\right)^{\frac{1}{\varkappa - 1}}$$

für die weiteren Druckkurven, wegen der Umkehrbarkeit des ganzen Vorgangs, welche uns gestattet, an Stelle von p_1 den Aufsendruck p_2 einzuführen, auch schreiben

$$\frac{G_0^2}{F^2} = \frac{2\,g\,\varkappa}{\varkappa - 1}\,\frac{p_2}{v_2}\left\{\left(\frac{p}{p_2}\right)^{\frac{2}{\varkappa}} - \left(\frac{p}{p_2}\right)^{\frac{\varkappa+1}{\varkappa}}\right\} \quad . \;.\; . \quad (34a)$$

Die hierdurch dargestellten Druckkurven HJK bzw. $H'J'K'$ an divergenten Rohren haben die beiden Asymptoten $p = 0$ und $p = p_2$; aufserdem aber besitzen sie für einen Minimalwert des Querschnitts senkrechte Tangenten, für welche sich aus $\frac{d(F^2)}{dp} = 0$ sich ergibt $p = p_2\left(\frac{2}{\varkappa+1}\right)^{\frac{\varkappa}{\varkappa-1}}$.

Daraus folgt aber auch für diese Punkte mit der ersten Gl. (26)

$$\frac{dp}{dx} = \frac{du}{dx}\,\frac{G_0 F}{g} = \infty,$$

oder wegen (27)

$$u^2 = \frac{2\,g\,x}{\varkappa+1}\,p_1 v_1 = a^2.$$

Da wir nun wissen, dafs die Stromgeschwindigkeit nur im tönenden Querschnitt mit der Schallgeschwindigkeit übereinstimmen kann, so liegt in unserem Resultate ein Widerspruch, der sich praktisch dadurch ganz einfach löst, dafs sich zwischen den zuletzt diskutierten Kurven und der Expansionslinie CDE_0 ins Vakuum eine Übergangskurve[1]) herstellt, durch welche der untere Zweig der Druckkurve einschliefslich des Punktes mit senkrechter Tangente ausgeschaltet wird. Ein Vergleich mit den von Stodola wirklich erhaltenen Druckkurven (Fig. 40), der naturgemäfs nur qualitativer Natur sein kann, bestätigt die hier vorgetragene Theorie in befriedigender Weise. Aufserdem erkennt

[1]) Prandtl, a. a. O., ist geneigt, für den Übergang einen schon von Stodola herangezogenen Stofs zu Hilfe zu nehmen und erhält auf diese Weise eine senkrechte unstetige Verbindung beider Kurven, welche mit Stodolas Ergebnissen indessen nicht übereinstimmt. Ich bezweifle daher, ob unser bisheriger Ansatz des ganzen Problems ausreicht, derartige Übergänge, welche auf labile Zustandsänderungen hindeuten, zu verfolgen.

man aus (31a), dafs die Geschwindigkeit auf der Expansionslinie ins Vakuum vom tönenden Querschnitt ab zunimmt, also die Schallgeschwindigkeit überschreitet, ein von Fliegner und neuerdings von P. Emden bestrittenes Resultat, welches übrigens schon Zeuner vorausgesagt hatte. Dasselbe ist inzwischen von E. Lewicki[1]) experimentell durch Messung der Strahlreaktion bei Ausflufs von Dampf aus divergenten Rohren aufser Zweifel gestellt worden, so dafs sich die gegenteiligen Ansichten erledigen.

Schliefslich sei noch darauf hingewiesen, dafs das Auftreten eines Unterdruckes im Innern eines divergenten Rohres die intensiv saugende Wirkung der durchströmenden Masse auf die durch Öffnungen des Rohres in der Nähe des tönenden Querschnitts mit dem Innern in Verbindung stehende Umgebung erklärt. Vielleicht gelingt es, auf Grund dieser Erscheinung aus der vorstehend entwickelten Theorie eine solche für Strahlapparate in Zukunft herauszuarbeiten.

§ 13. Der Luftwiderstand.

Bewegung einer dünnen Scheibe durch die Luft. Formel für den Bewegungswiderstand. Abhängigkeit des Gesamtwiderstandskoeffizienten von der Geschwindigkeit. Sprung beim Überschreiten der Schallgeschwindigkeit. Erfahrungsresultate aus der Ballistik. Schallwellen in der Umgebung des Projektils.

Bewegt man einen festen Körper durch die Luft, so begegnet derselbe einem Widerstand, welcher erfahrungsgemäfs mit der Geschwindigkeit rasch zunimmt. Für sehr kleine Geschwindigkeiten, wie sie z. B. bei Pendelschwingungen auftreten, genügt es, diesen Widerstand einfach der Geschwindigkeit proportional zu setzen, wodurch in die Bewegungsgleichungen ein sog. Dämpfungsglied eintritt, dessen Einflufs sich mathematisch

---

[1]) Siehe die Arbeiten: Fliegner: »Versuche über das Ausströmen u. s. w.«, Schweiz. Bauzeitung 1898, sowie: »Noch einmal die Düse der Lavalturbinen«, ebenda, 1903 S. 175; P. Emden: »Die Ausströmungserscheinungen des Wasserdampfes«. Dissertation, München 1903. Zeuner: »Theorie der Turbinen«, 1899, S. 273. E. Lewicki: »Die Anwendung hoher Überhitzung beim Betriebe von Dampfturbinen«, Zeitschr. d. V. d. Ingenieure, 1903, S. 491.

meist ohne Schwierigkeiten verfolgen läfst. Wesentlich anders liegen dagegen die Verhältnisse für gröfsere Geschwindigkeiten, mit denen sich vor allem die Geschosse bewegen. Zahlreiche Versuche, auf rein empirischem Wege zu einer für solche Geschwindigkeiten gültigen Widerstandsformel zu gelangen, haben entschieden zu keinem befriedigenden Resultat geführt, so dafs über dieses Gebiet trotz eines umfassenden Versuchsmaterials noch überall eine grofse Unklarheit herrscht. Im folgenden soll darum der Versuch gemacht werden, diese Frage auf rein theoretischem Wege einer angenäherten Lösung entgegenzuführen, wobei uns die im letzten Paragraphen entwickelte allgemeine Theorie der stationären Gasströmung als Grundlage und der Vergleich der Ergebnisse mit der Erfahrung als Prüfstein für die Zulässigkeit unserer Voraussetzungen dienen wird.

Wir denken uns zunächst in Fig. 42 eine Kreisscheibe vom Querschnitt F und der Dicke l mit einer zu F senkrechten konstanten Geschwindigkeit u durch die umgebende Luft hindurchbewegt. Alsdann wird die Luft in der Umgebung dieses Körpers einen Wirbel bilden, von dem sich nur soviel aussagen läfst, dafs sein Querschnitt an der Stelle, welche die Platte augenblicklich einnimmt bzw. unmittelbar vor und hinter derselben mit F identisch ist, wenn wir, was bei Bewegungserscheinungen von Körpern immer zutrifft, keine Unstetigkeiten zulassen. Vor dem Zylinder herrscht nunmehr der Druck p_1, hinter demselben p_2, woraus ein Bewegungswiderstand $(p_1 - p_2)\, F$ resultiert. Aufserdem aber erfährt der Körper an seinem Mantel durch die dort mit ihm in Berührung stehende Luftschicht einen Widerstand, der in seinem Wesen vollkommen identisch mit dem früher schon eingeführten Rohrwiderstand bei der stationären Gasströmung sein mufs und für den wir daher auch wieder, wie im vorigen Paragraphen, $\zeta_1 \frac{u^2}{g}\, l$ setzen wollen, worin ζ_1 einen erfahrungsmäfsig zu bestimmenden Widerstandskoeffizienten bedeutet, dessen Gröfse von der Beschaffenheit der Oberfläche und von der

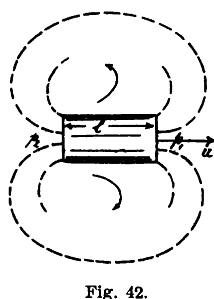


Fig. 42.

Konfiguration (z. B. dem Durchmesser) des Körpers abhängt. Somit erhalten wir einen Gesamtwiderstand von

$$P = \zeta_1 \frac{u^2}{g} l + (p_1 - p_2) F \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1),$$

in dem wir nunmehr die Druckdifferenz $p_1 - p_2$ zu bestimmen haben. Dieselbe wird, da sich der ganze Vorgang in der freien Atmosphäre abspielt, im allgemeinen nicht grofs sein, so zwar, dafs sich die beiden Drücke p_1 und p_2 wenigstens für mäfsige Geschwindigkeiten nicht erheblich von dem Drucke p der umgebenden Luft unterscheiden. Anderseits haben wir aber auch für die stationäre Strömung, welche in unmittelbarer Nachbarschaft, d. h. kurz vor und hinter unserem Körper zylinderisch erfolgt, wegen $\frac{d \lg n F}{d x} = 0$ nach Gl. (10a) des vorigen Paragraphen

$$\frac{d \lg n p}{d x} = - \varkappa \zeta_2 \frac{u^2}{a^2} \left(1 + \frac{\varkappa u^2}{a^2 - u^2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2),$$

worin ζ_2 einen neuen, wiederum empirisch zu bestimmenden Widerstandskoeffizienten bedeutet, welcher im wesentlichen durch die innere Reibung der Luft bedingt ist. Diese Gleichung ist nun sofort integrabel, wenn sowohl u als auch a als konstant angesehen werden dürfen. Die erstere Annahme deckt sich mit unserer Voraussetzung, die zweite ist im wesentlichen durch geringe Unterschiede der Drücke p_1 und p_2 von p begründet, so dafs wir auch nach Integration über die Mantellänge l angenähert

$$p_1 - p_2 = - \varkappa \zeta_2 l p \frac{u^2}{a^2} \left(1 + \frac{\varkappa u^2}{a^2 - u^2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

schreiben dürfen. Streng genommen gilt natürlich diese Formel nur für unendlich kurze Körper, wie sie denn auch für $l = dx$ und $p_1 - p_2 = dp$ mit (2) identisch ist. Setzen wir nunmehr dieses Resultat in (1) ein, so erhalten wir für den Gesamtwiderstand des Körpers oder strenger einer dünnen Scheibe von der Fläche F

$$P = \zeta_1 l \frac{u^2}{g} - \varkappa \zeta_2 l F p \frac{u^2}{a^2} \left(1 + \frac{\varkappa u^2}{a^2 - u^2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

In der Ballistik ist es nun gebräuchlich, unter Zugrundelegung des quadratischen Widerstandsgesetzes, welches offenbar

sich aus (4) für kleine Werte von u durch Vernachlässigung von u^2 gegen a^2 im zweiten Gliede der Klammer ergibt, einen Gesamtwiderstandskoeffizienten ζ_0 einzuführen, so zwar, dafs

$$P = \zeta_0 u^2$$

oder nach Gl. (4)

$$\zeta_0 = \zeta_1 \frac{l}{g} - \varkappa \zeta_2 l \frac{Fp}{a^2}\left(1 + \frac{\varkappa u^2}{a^2 - u^2}\right) \quad . \; . \; . \quad (5)$$

wird. Hierfür dürfen wir aber wegen $a^2 = \varkappa g p v$ auch schreiben

$$\zeta_0 = \frac{l}{g}\zeta_1 - \frac{l}{g}\zeta_2 \frac{F}{v}\left(1 + \frac{\varkappa u^2}{a^2 - u^2}\right) = C_1 - C_2 \frac{u^2}{a^2 - u^2} \quad (5a)$$

Der Gesamtwiderstandskoeffizient ist hiernach selbst wieder eine Funktion der Geschwindigkeit, deren Abhängigkeit durch Fig. 43 verdeutlicht wird.

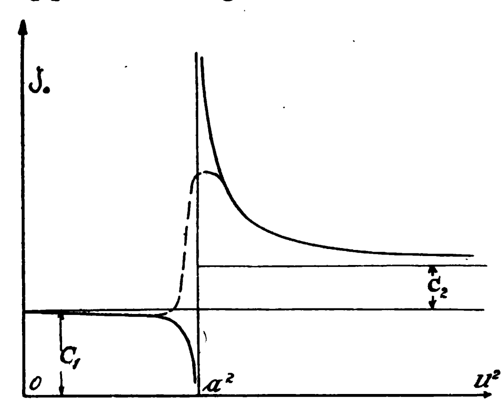


Fig. 43.

Mit

$$\frac{l}{g}\left(\zeta_1 - \zeta_2 \frac{F}{v}\right) = C_1 \text{ und } \varkappa \frac{l}{g}\zeta_2 \frac{F}{v} = C_2$$

wird

für $u^2 = o$	:	$\zeta_0 = C_1$
» $u^2 < a^2$	:	$\zeta_0 < C_1$
» $u^2 = a^2$	:	$\zeta_0 = \mp \infty$
» $u^2 > a^2$	:	$\zeta_0 > C_1 + C_2$
» $u^2 = \infty$	:	$\zeta_0 = C_1 + C_2$.

Es unterliegt nun gar keinem Zweifel, dafs in der Umgebung der Stelle $u^2 = a^2$, für welche Gl. (5a) einen Spannungssprung von $-\infty$ bis $+\infty$ anzeigt, wir uns ebenso aufserhalb des Gültigkeitsbereiches unserer Voraussetzungen befinden, wie z. B. für den Fall der Resonanz ungedämpfter, erzwungener Schwingungen. (Siehe Bd. I.) Demnach darf unsere Formel nicht den Anspruch erheben, das wirkliche Verhalten des Widerstandskoeffizienten ζ_0 in allen Einzelheiten widerzugeben; wir müssen uns vielmehr mit der Tatsache begnügen, dafs sie für $u^2 = a^2$ überhaupt ein plötzliches Ansteigen und für weiteres Anwachsen der Geschwindigkeit $u^2 > a^2$ wieder einen allmählichen Abfall anzeigt. Dieses plötzliche Ansteigen von ζ_0 beim Überschreiten der Schallgeschwindigkeit ist aber durch die schönen Versuche von Mach experimentell erwiesen, während neuerdings auch Siacci[1]) die Abnahme von ζ_0 bei weiterer Steigerung von u festgestellt hat. Der Übergang der beiden aus Gl. (5a) hervorgehenden Zweige von ζ_0 zu beiden Seiten der Ordinate für $u^2 = a^2$ verläuft in Wirklichkeit nach den Angaben des letzteren in der punktiert eingetragenen Kurve, die sich wenigstens mit unseren Voraussetzungen einer exakten Formulierung entzieht. Wir haben es jedenfalls hier mit einer ganz ähnlichen Erscheinung zu tun, wie beim Bidoneschen Wassersprung in Kanälen mit eingebautem Grundwehr, wobei ebenfalls sich in Wirklichkeit ein fast sprungweiser Übergang zwischen zwei für sich asymptotisch ins Unendliche verlaufenden Kurvenzweigen erfolgt.

Für die wirkliche Gröfse des Geschofswiderstandes kommen übrigens noch einige Gesichtspunkte in Betracht, die bei Aufstellung unserer Formel für den Widerstandskoeffizienten ζ_0 keine Berücksichtigung gefunden haben. Von diesen Nebeneinflüssen

---

1) Die ursprüngliche Annahme von Mach (siehe Cranz: Compendium der äufseren Ballistik, S. 39), dafs der Widerstandskoeffizient zu beiden Seiten der Schallgeschwindigkeit konstant und nach den Formeln

$$P_1 = 0{,}0116\,\gamma F u^2 \text{ für } u < a$$
$$P_2 = 0{,}0323\,\gamma F u^2 \text{ für } u > a$$

zu berechnen sei, ist nach neueren Feststellungen von Siacci (Rivista d'artigleria e genio, 1896, S. 341, welche in Fig. 44 zu einem Diagramm vereinigt sind, nicht mehr aufrecht zu erhalten, sondern durch einen der Fig. 43 ungefähr entsprechenden Verlauf zu ersetzen.

ist derjenige der Geschofsform, welcher sicherlich in hohem Mafse vorhanden ist, schon darum nicht in unserer Formel (5) zum Ausdruck gelangt, weil diese streng genommen nur für unendlich dünne Platten gilt, und schon durch die Einführung einer endlichen Geschofslänge l zu einer Näherungsgleichung wird. In der Ballistik sucht man nun diesem Einflufs durch Einführung eines für jedes Geschofs konstanten Faktors, des sog. Formkoeffizienten, gerecht zu werden. Die zahlreichen Versuche der Mathematiker, auf Grund eines empirisch vorgelegten Luftwiderstandsgesetzes mit Hilfe der Variationsrechnung diejenige Spitzenform zu ermitteln, für welche unter sonst gleichen Umständen der Gesamtwiderstand ein Minimum wird, lassen sich jedenfalls auf Grund unserer Anschauungen nicht mehr rechtfertigen und können darum hier übergangen werden. Die Hauptsache an unseren modernen Langgeschossen ist jedenfalls der Mantel, welcher im Gegensatz zu der früher üblichen Kugelgestalt gewählt wurde, um dem Geschofs mit Hilfe von sog. Zügen im Geschützrohr bzw. Gewehrlauf eine Rotation um die geometrische Längsachse zu erteilen und es durch das dynamische Bestreben der Erhaltung der Rotationsachse (Kreiselwirkung) am Überschlagen zu verhindern. Die Spitze selbst dient alsdann wesentlich zur Erleichterung des Eindringens in das aus mehr oder weniger festen Körpern bestehende Zielobjekt, wobei die Konzentration des durch die Verzögerung beim Auftreffen entstehenden Massendruckes auf eine kleine Fläche (aus hartem Material) die Hauptrolle spielt.

Dagegen beeinflufst die Rotation selbst naturgemäfs den Umfangswiderstand, dessen Koeffizienten wir oben mit ζ_1 bezeichneten, ganz bedeutend durch das Bestreben, den um das Geschofs sich bildenden Luftwirbeln ebenfalls eine Rotation um die Geschofsachse zu erteilen. Da indessen wenigstens beim Verlassen des Rohres die Winkelgeschwindigkeit der Geschofsrotation der fortschreitenden Geschwindigkeit proportional ist, so kann man unter der Voraussetzung dieser angenähert wohl für die ganze Flugbahn gültigen Proportionalität, den Einflufs der Rotation durch geeignete Wahl des Koeffizienten ζ_1 des Umfangswiderstandes berücksichtigen. Leitet man die Koeffizienten überhaupt aus Versuchen mit rotierenden Langgeschossen, d. h. durch Geschwindigkeitsbestimmungen an verschiedenen Stellen

der Flugbahn ab, so enthalten sie ohnehin schon den Einfluſs der Rotation.

Schlieſslich ist auch der Umstand nicht auſser acht zu lassen, daſs die infolge der Rotation eine Präzessionsbewegung vollziehende Geschoſsachse nur im Anfang in die Bewegungsrichtung hineinfallen, später aber ganz erheblich von derselben abweichen wird. Da nun diese Präzessionsbewegung selbst mit der Geschoſsgeschwindigkeit variiert, während die Abweichung der Achse von der Bewegungsrichtung ebenso wirkt,

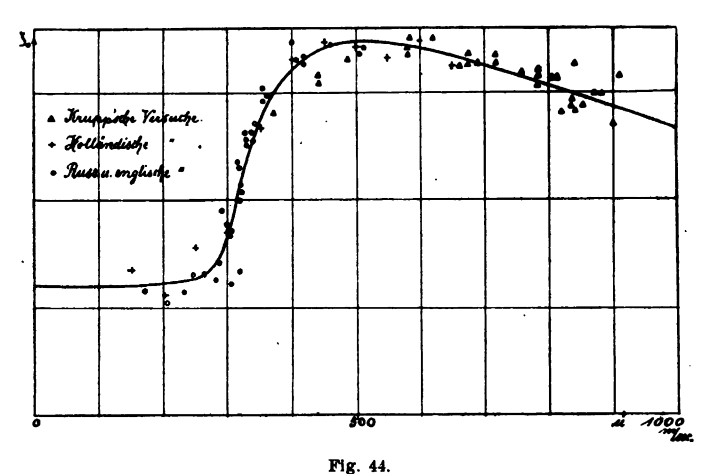


Fig. 44.

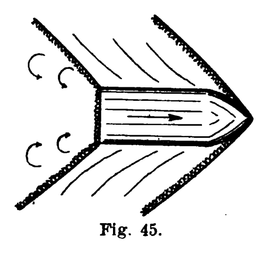
als wenn die Gröſse des Geschoſsquerschnittes F und die Geschoſslänge l sich änderten, so wird diese ganze Erscheinung eine Veränderlichkeit des Formkoeffizienten zur Folge haben, die sich natürlich angesichts der groſsen Komplikation des Vorgangs einer analytischen Formulierung entzieht. Beachtet man nun, daſs alle diese Einflüsse bei den Versuchen zusammenwirkten, welche man für empirische Bestimmung des Widerstandskoeffizienten anstellte, ohne daſs es möglich war, sie im einzelnen für verschiedene Geschoſsformen festzulegen, so muſs man sich eigentlich wundern, daſs die verschiedenen Ergebnisse nicht noch mehr von einander abweichen, als es in Fig. 44 zur Erscheinung kommt. Vielleicht hat die summarische Art der

Definition[1]) des zu bestimmenden Geschofswiderstandes P aus der Abnahme der kinetischen Geschofsenergie an zwei Stellen mit dem Horizontalabstande x durch die Arbeitsformel

$$P = \frac{G}{g} \frac{u_1^2 - u_2^2}{2x} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (6),$$

worin u_1 und u_2 direkt gemessen und P alsdann der mittleren Geschwindigkeit $\frac{u_1 + u_2}{2}$ zugeordnet wurde, etwas zum Ausgleich mancher Nebeneinflüsse beigetragen. Jedenfalls erkennt man hieraus die geringe Zuverlässigkeit der empirischen Ermittlungen in der Ballistik verglichen mit anderen Zweigen der Mechanik und Wärmelehre.

Im wohltuenden Gegensatze hierzu stehen die Untersuchungen von E. Mach[2]) über das Verhalten der Luft in der Umgebung des bewegten Projektils auf photographischem Wege, welche ebenso geeignet sind, unsere Darstellung zu ergänzen wie die Photogramme Emdens, die das Auftreten von Schallwellen in Gasstrahlen zeigen (siehe § 10). Die Geschofsspitze wird nämlich in der Luft Störungen des Gleichgewichtszustandes hervorrufen, welche sich mit der Schallgeschwindigkeit a nach allen Seiten ausbreiten und schon dadurch einen Teil des Energieverlustes erklären. Solange die Geschofsgeschwindigkeit $u < a$ bleibt, eilen die Schallwellen dem Geschofs voran, für $u > a$ dagegen überholt das Geschofs die von ihm erzeugten Schallwellen. Dieser Vorgang tritt auf den Photogrammen Machs, von denen Fig. 45 schematisch eines wiedergibt, deutlich hervor. Um das Geschofs gruppiert sich danach eine Luftschicht, mit der vorderen Begrenzung ungefähr in Gestalt eines Rotationshyperboloids, dessen Scheitel etwas der Geschofsspitze voraneilt, während hinter dem Geschofs im sogenannten Schufskanal die Luft wirbelartig nach-


Fig. 45.

[1]) Siehe den Artikel »Äufsere Ballistik« von C. Cranz in Bd. IV (Mechanik, herausgegeben von F. Klein) der Enzyklopädie der math. Wissenschaften.

[2]) E. Mach und P. Salcher, Wiener Berichte. 1887, Bd. 95, S. 765.

strömt. Da auch der Raum hinter dem Geschofs sich deutlich erkennbar kegelartig abgrenzt, so lag die Annahme nahe, dafs durch das Projektil die ganze zwischen den Begrenzungsflächen befindliche Luftmasse mitgerissen würde, wodurch natürlich ein ganz enormes Ansteigen des Widerstandes gerechtfertigt erschien. Indessen ist diese Ansicht durch anderweitige Versuche, bei denen ein Hindernis vom Projektil durchbohrt wurde, wobei nach dem Durchschlagen die hierbei vernichtete Schallwelle von neuem, also in anderer Luft wieder hervortrat, widerlegt worden. Wir haben es also mit einer scharf ausgeprägten Welle, der sog. Kopfwelle, zu tun, welche vom Geschofs unter Erregung immer neuer Luftschichten mitgeführt wird. In der Tat zeigen sich auch aufserhalb des Geschofsmantels beim genaueren Studium des Photogrammes Schichtenlinien, aus deren Ablenkung in der Bewegungsrichtung auf eine relative Verschiebung des Projektils gegen die Luftmasse geschlossen werden mufs. Denken wir uns nun mit Mach das Geschofs durch einen unendlich dünnen Stab von der Länge AB (vgl. Fig. 46) ersetzt, so ist bei der Geschwindigkeit u die Zeit zum Durchfliegen dieser Entfernung

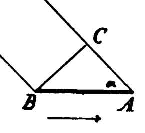


Fig. 46.

$$t = \frac{l}{u}.$$

In derselben Zeit gelangt aber die von der Spitze, als sie sich im Punkte B befand, erregte Schallwelle mit der Geschwindigkeit a nach C, so dass C und A einer denselben Zustand umfassenden Luftschicht angehören. Bedeutet nun α den Winkel an der Spitze des Dreiecks ABC, so folgt auch

$$t = \frac{BC}{a} = \frac{l \sin \alpha}{a}$$

also

$$a = u \sin \alpha. \text{ bzw. } \sin \alpha = \frac{a}{u} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Man kann mithin aus der Neigung der Erzeugenden AC des Kegels gegen die Bewegungsrichtung die Geschofsgeschwindigkeit aus der Schallgeschwindigkeit a ermitteln, wenn der Zustand der Luft in der Umgebung bekannt ist. Für $u = a$ wird $\alpha = 90^0$, während für $u < a$ die Gl. (7) ihren Sinn verliert, d. h. keine

Kopfwelle zur Ausbildung gelangt. Da nun beim wirklichen Geschofs mit endlicher Ausdehnung für $u > a$ die Kopfwelle nicht kegelförmig, sondern an der Kopfspitze hyperbolisch abgerundet erscheint, entsprechend $\alpha = 90^0$, so mufs man annehmen, dafs dort die Luft so weit komprimiert ist, dafs die diesem Zustande entsprechende Schallgeschwindigkeit a mit der augenblicklichen Geschofsgeschwindigkeit übereinstimmt. Daraus folgt aber in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dafs der vom Geschofs erregte Schall von demselben mit Geschofsgeschwindigkeit in der Bewegungsrichtung mit fortgetragen wird, während der davon scharf zu unterscheidende Knall beim Abfeuern des Geschützes nur mit gewöhnlicher Schallgeschwindigkeit sich fortpflanzt.

Kapitel III.

Das Entropieprinzip und das Verhalten gesättigter Dämpfe.

§ 14. Der Verwandlungswert der Wärme.

Unmöglichkeit der vollständigen Umwandlung der Wärme in Arbeit beim Übergang von höher zu tiefer temperierten Körpern. Umkehrbare und nicht umkehrbare Kreisprozesse. Der Verwandlungswert der Wärme eine Temperaturfunktion. Spezialfall des Carnotschen Prozesses. Thomsons absolute Temperaturskala. Adiabate und Isotherme.

Überblickt man die bisher von uns untersuchten Vorgänge, mit denen Umwandlungen von Wärme in Arbeit oder umgekehrt verbunden waren, so erkennt man, dafs es zwar stets möglich ist, den gesamten Vorrat von mechanischer Arbeit in die Energieform der Wärme überzuführen, dafs aber im umgekehrten Falle die von einem oder mehreren Körpern abgegebene Wärme nur zu einem Bruchteile als mechanische Arbeit auftritt, während der Rest in anderen Körpern als Wärme wieder zum Vorschein kommt. Weiterhin zeigt sich, dafs dieser letztere Vorgang der Arbeitserzeugung aus Wärme nur dann auftritt, wenn der Wärmeübergang von höher temperierten Körpern nach solchen von niederer Temperatur stattfindet, während im umgekehrten Falle z. B. bei der Kaltluftmaschine ein Arbeitsaufwand sich ergab. Dafs der Wärmeübergang vom höheren zum niederen Temperaturniveau sich auch ohne merkbare Arbeitsleistung abspielen

kann, wie bei der später zu untersuchenden Wärmeleitung oder Strahlung, steht damit nicht im Widerspruch, sondern deutet nur darauf hin, dafs wir innerhalb gewisser Grenzen die Umwandlung von Wärme in Arbeit in der Hand haben. Da wir nun für die technische Arbeitserzeugung zum weitaus gröfsten Teile auf Brennstoffe (vor allem Kohle) angewiesen sind, deren höchste Ausnützung durch diese Grenzen eingeschränkt ist, so gewinnt die Kenntnis derselben offenbar die gröfste praktische Bedeutung.

Das Energieprinzip, welches den ersten Hauptsatz der Wärmemechanik umfafst, gibt uns darüber allerdings keinen Aufschlufs. Nach demselben erscheint jede Arbeitsleistung L bzw. deren Wärmeäquivalent AL als Differenz zweier Wärmemengen Q_1 und Q_2 also

$$AL = Q_1 - Q_2 \quad \ldots \ldots \quad (1),$$

ohne dafs man über das Verhältnis dieser Werte zueinander von vornherein etwas aussagen könnte. Nur soviel erkennt man sofort, dafs der Wärmeübergang um so reiner verläuft, je weniger Arbeit dabei aufgewendet oder geleistet wird. Berühren sich z. B. zwei verschieden temperierte Körper, ohne dafs ihnen Gelegenheit zu Volumänderungen gegeben ist, so wird mit $L = 0$ einfach $Q_1 = Q_2$ werden. Einen derartigen nicht mit Arbeitsleistung verbundenen Wärmeübergang bezeichnet man nun, da er erfahrungsmäfsig nur vom höher temperierten Körper nach dem nieder temperierten und niemals umgekehrt erfolgt, als einen nicht umkehrbaren oder irreversibelen. Solche Vorgänge sind naturgemäfs gänzlich zu vermeiden, wenn es sich um die Gewinnung des Arbeitsmaximums beim Übergang von Wärme handelt, und darum dürfen hierbei die beiden miteinander in Wärmeaustausch befindlichen Körper nicht eher in direkte Berührung gebracht werden, als bis ihre Temperaturen durch die Arbeitsabgabe selbst gleich geworden sind. Da dies im allgemeinen gar nicht einzutreten braucht, so ergibt sich hieraus die Notwendigkeit der Einschaltung eines dritten Körpers, den wir als den arbeitenden oder vermittelnden Körper bezeichnen wollen. Derselbe nimmt die Wärme Q_1 vom höher temperierten Körper auf und gibt nach Leistung der äufseren

Arbeit AL den Betrag Q_2 an den nieder temperierten Körper weiter, ohne selbst dauernd Energie aufzuspeichern oder zu verlieren. Er durchläuft mithin einen Kreisprozeſs, welcher jedenfalls dadurch gekennzeichnet ist, daſs die Zustandsänderungen während der Berührungen mit dem wärmeren bzw. kälteren Körper bei den Temperaturen dieser Körper selbst verlaufen müssen, da sonst nicht umkehrbare Wärmeübergänge zwischen dem arbeitenden Körper einerseits und den Wärme abgebenden bzw. aufnehmenden Körpern anderseits sich einstellen. Praktisch ist diese Bedingung allerdings niemals vollständig, sondern nur durch Vergröſserung der Wärmeübergangsflächen zwischen den austauschenden Körpern mit beliebiger Annäherung durchführbar. Man bezeichnet darum einen derartigen Kreisprozeſs ohne jeden nicht umkehrbaren Wärmeübergang als einen theoretisch vollkommenen Kreisprozeſs.

Handelt es sich nur um unendlich kleine Wärmemengen dQ_1 und dQ_2, welche von einem Körper K_1 von der absoluten Temperatur T_1 abgegeben, bzw. von K_2 bei T_2 aufgenommen werden, so liegt auf der Hand, daſs der vermittelnde Körper G zwischen diesen beiden Vorgängen ohne jede äuſsere Einwirkung steht, d. h. also adiabatische Zustandsänderungen vollziehen muſs. Wir erhalten damit als Bild eines derartigen umkehrbaren Elementarkreislaufes in Fig. 47 einen Flächenstreifen zwischen zwei unendlich benachbarten Adiabaten, welcher oben und unten durch Isothermenelemente für die Temperaturen T_1 und T_2 der Körper K_1 und K_2 begrenzt ist. Der Inhalt dieses Flächenstreifens im Druckvolumendiagramm ergibt, wie wir schon früher gesehen haben, die beim Kreisprozeſs selbst frei gewordene Arbeit dL, welche sich für diesen Fall nach Gl. (1) auch aus

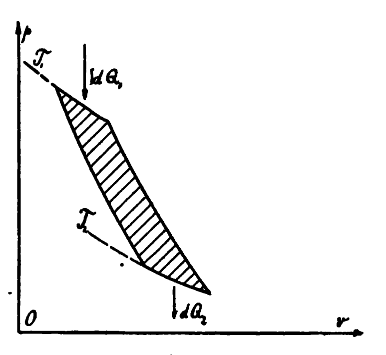


Fig. 47.

$$A\,d\,L = d\,Q_1 - d\,Q_2 \quad \ldots\ldots \quad (1a)$$

berechnet. Die Gestalt unseres Flächenstreifens hängt nun offenbar wesentlich vom Verlaufe der Adiabaten und damit von der Natur des den Kreisprozefs vollziehenden vermittelnden Körpers ab. Dagegen läfst sich leicht einsehen, dafs der Inhalt des Streifens und folglich das Arbeitsergebnis des Kreislaufes selbst davon unabhängig sein mufs. Denken wir uns nämlich, nachdem die Wärme dQ_2 von K_2 aufgenommen ist, den Kreislauf umgekehrt vollzogen, so wird offenbar, da die Adiabaten umkehrbare Druckkurven sind, der ganze Wärmeübergang unter Wiederaufwendung der vorher gewonnenen Arbeit dL wieder rückgängig gemacht. Dasselbe mufs aber auch eintreten, wenn wir uns eines anderen Körpers G' zu diesem Zwecke bedienen, dessen Druckkurven im allgemeinen einen ganz anderen Verlauf haben werden, als diejenige von G. Denn, da die auf den Körper G' verwendete Arbeit dL identisch sein soll mit der durch den Körper G vorher gewonnenen, so haben wir jetzt an Stelle von (1a)

$$A\,dL = dQ_1' - dQ_2' \quad \ldots\ldots \quad (1b)$$

oder

$$dQ_1' - dQ_1 = dQ_2' - dQ_2 \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

Diese Differenz kann aber niemals positiv sein, da sie ja sonst eine Wärmemenge darstellen würde, welche ohne übrigbleibende Arbeitsleistung, d. h. von selbst vom nieder temperierten Körper K_2 nach dem höher temperierten K_1 übergetreten wäre, was wir schon oben als in Widerspruch mit der Erfahrung kennen gelernt haben. Dagegen kann sie wohl negativ sein, d. h. es ist möglich bei der Rückführung des Kreislaufes weniger Wärme von K_2 aufzunehmen und mit der früher gewonnenen Arbeit alsdann auch weniger Wärme an K_1 wieder abzugeben, als vorher bei der Arbeitsleistung übergegangen war. In diesem Falle aber hätten wir als Gesamtergebnis einen nicht umkehrbaren, also ohne Arbeitsgewinn verlaufenden Wärmeübergang vom höheren zum niederen Temperaturniveau vor uns, der auch als Begleiterscheinung, wie schon oben auseinandergesetzt, die Erzielung der maximalen Arbeit für einen Wärmeübergang ausschliefst. Für die Umkehrbarkeit des Vorgangs ist es also notwendig, dafs die Differenzen auf beiden Seiten von (2) ver-

schwinden, d. h. dafs das aus Gl. (1a) hervorgehende Maximum des Verhältnisses

$$\frac{A\,dL}{d\,Q_1} = 1 - \frac{d\,Q_2}{d\,Q_1} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

unabhängig von der Natur des vermittelnden Körpers sein mufs. Dann aber kann es, da die Eigenschaften eines solchen wesentlich durch seinen Druck und sein Volumen gegeben sind, auch nicht von diesen die Form des Diagramms Fig. 47 bestimmenden Variabelen, sondern nur noch von den Temperaturen T_1 und T_2 abhängen, bei welchen die beiden Wärmemengen $d\,Q_1$ und $d\,Q_2$ von K_1 abgegeben bzw. von K_2 aufgenommen werden.

Die vorstehend nachgewiesene Unabhängigkeit des Höchstwertes des Verhältnisses $A\,dL : d\,Q_1$, welchen wir als den Verwandlungswert der Wärme für unseren Kreisprozefs bezeichnen wollen, von der Natur des arbeitenden Körpers bietet uns nun insofern ein Mittel zu seiner Bestimmung, als wir hierzu einen beliebigen Körper mit vollständig bekannten Eigenschaften den Kreisprozefs durchlaufen lassen können, ohne der Allgemeinheit des Resultates Abbruch zu tun. Nach dem Vorgange von Clausius, welchem man den von uns bisher eingeschlagenen Weg überhaupt verdankt, wählen wir hierzu irgendein vollkommenes Gas mit der Zustandsgleichung

$$pv = R\,T$$

und der Wärmegleichung

$$d\,Q = c_v\,d\,T + A\,p\,dv.$$

Die beiden Isothermen für T_1 und T_2 sind demnach durch

$$\left.\begin{aligned} p_1 v_1 &= R\,T_1 \\ p_2 v_2 &= R\,T_2 \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

gegeben, denen wegen $d\,T_1 = 0$, $d\,T_2 = 0$ die Wärmeelemente

$$\left.\begin{aligned} d\,Q_1 &= A\,p_1\,dv_1 \\ d\,Q_2 &= A\,p_2\,dv_2 \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

entsprechen. Mit Rücksicht hierauf wird unser Verwandlungswert Gl. (3)

$$A\,\frac{d\,L}{d\,Q_1} = 1 - \frac{p_2\,dv_2}{p_1\,dv_1} \quad \ldots \ldots \quad (3a),$$

erscheint also zunächst abhängig von den Drücken und Volumänderungen des arbeitenden Körpers. Mit Hilfe der Isothermen-

formeln (4) bietet es allerdings keine Schwierigkeiten, vor allem statt der beiden Drucke p_1 und p_2 die Temperaturen T_1 und T_2 einzuführen und statt (3a) zu schreiben

$$A\,\frac{dL}{dQ_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}\,\frac{dv_2}{dv_1}\cdot\frac{v_1}{v_2} \quad\quad (3b)$$

Die Elimination der Volumina dagegen gelingt erst durch Zuhilfenahme der Gleichung der Adiabate, welche die Punkte $p_1 v_1$ und $p_2 v_2$ miteinander verbindet. Diese Gleichung lautet unter Einführung des Verhältnisses $c_p : c_v = \varkappa$ nach früherem

$$\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{\varkappa - 1}} \quad\quad (6),$$

woraus sich durch Differentiation bei konstanten Temperaturen, d. h. beim Übergang zu der in unserem Diagramm unendlich benachbarten Adiabate auf den beiden Isothermenelementen

$$\frac{dv_2}{dv_1} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{\varkappa - 1}} = \frac{v_2}{v_1} \quad\quad (6a)$$

ergibt. Damit aber erscheint endlich der **Verwandlungswert**

$$A\,\frac{dL}{dQ_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad\quad (7)$$

als **eine reine und zwar sehr einfache Temperaturfunktion, indem die beiden Wärmeelemente** dQ_1 **und** dQ_2 **sich wie ihre absoluten Übergangstemperaturen im umkehrbaren Kreisprozesse verhalten,** wofür man auch setzen darf

$$\frac{dQ_1}{T_1} = \frac{dQ_2}{T_2} \quad\quad (8)$$

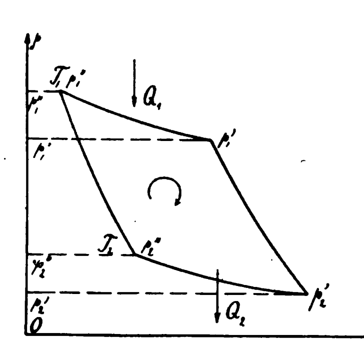


Fig. 48.

Diese Gleichung ist sofort integrabel, wenn sich die beiden Temperaturen T_1 bzw. T_2 der Körper K_1 und K_2 infolge der Wärmeentziehung oder -zufuhr nicht ändern, d. h. wenn diese Körper selbst isothermische Zustandsänderungen erleiden. Alsdann erhalten wir an Stelle unseres Elementarstreifens Fig. 47

eine endliche Fläche im Druck-Volumendiagramm Fig. 48, deren Inhalt den durch Gl. (1) gegebenen Arbeitsgewinn beim Durchlaufen des Kreisprozesses in der Pfeilrichtung bedeutet, während die beiden Wärmemengen in der aus (8) durch Integration hervorgehenden Beziehung

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (8a)$$

stehen. Die Hinzufügung einer Integrationskonstante ist hierbei unnötig, da die Gröfsen Q_1 und Q_2 selbst als negative oder positive Zuwüchse des Wärmeinhaltes von K_1 bzw. K_2 erscheinen. Kreisprozesse dieser Art hat zuerst der Franzose Sadi Carnot (1834) untersucht und daraus schon die Abhängigkeit des Arbeitsgewinnes von den beiden Temperaturen allein geschlossen, obwohl man sich damals über die energetische Natur der Wärme selbst nicht klar geworden war. Nach ihm bezeichnet man einen solchen Kreislauf zwischen zwei Isothermen und zwei Adiabaten meist als Carnotschen Prozefs.

Um denselben in einer Maschine praktisch durchzuführen, müfste man diese im allgemeinen mit vier Zylindern ausrüsten, deren jeder für einen Expansions- bzw. Kompressionsvorgang zwischen zwei Drucken bestimmt ist. Dabei ist ein Ausgangszustand des arbeitenden Körpers willkürlich, d. h. man kann z. B. bei gegebener unterer Temperatur den niedrigsten Druck p_2' beliebig wählen. Von diesem ausgehend hätte man zunächst mit dem Arbeitsaufwand L_2, entsprechend der Fläche $p_2' p_2'' p_2'' p_2'$ im Diagramm Fig. 48, den arbeitenden Körper auf p_2'' isotherm zu verdichten und gleichzeitig die Wärme Q_2 abzuleiten. Die praktischen Schwierigkeiten, welche isothermischen Zustandsänderungen von Gasen begegnen, haben wir schon gelegentlich der Besprechung der Luftmaschinen erwähnt; sie werden naturgemäfs auch hier zur Geltung kommen, wenn wir nicht in der Lage sind, zu anderen arbeitenden Körpern unsere Zuflucht zu nehmen. Solche werden wir später in den gesättigten Dämpfen kennen lernen; einstweilen jedoch scheint es zweckmäfsig, den Prozefs mit einem Gase wenigstens in Gedanken durchzuführen.

Auf die isotherme Kompression folgt sodann eine adiabatische bis auf den Druck p_1'' mit dem Arbeitsaufwand L_{12}'', dem die Fläche $p_2'' p_1'' p_1'' p_2''$ in unserem Druck-Volumendiagramm proportional ist. Nunmehr ist die obere Isotherme T_1 erreicht,

auf welcher in einem dritten Zylinder eine erste Expansion unter Wärmezufuhr Q_1 stattfindet, wobei der Druck auf p_1' sinkt und die Arbeit L_1 gewonnen wird. Auch dieser Vorgang begegnet naturgemäfs wieder den schon berührten praktischen Schwierigkeiten, welche für die sich hieran anschliefsende adiabatische Expansion bis zum Anfangzustand mit dem Arbeitsgewinn L_{12}' in geringerem Mafse bestehen.

Der gesamte Arbeitsgewinn

$$L = L_1 + L_{12}' - L_2 - L_{12}'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

setzt sich demnach aus zwei positiven und zwei negativen Bestandteilen zusammen, von deren Gröfsenverhältnissen, wie wir schon bei der Untersuchung der Luftmaschinenkraftprozesse sahen, der sog. mechanische Wirkungsgrad und damit der effektive Arbeitsgewinn abhängt. Um hierüber und damit über die praktische Ausführbarkeit des Carnotschen Kreisprozesses Aufschlufs zu gewinnen, erscheint es notwendig, den Vorgang im einzelnen rechnerisch zu verfolgen, wobei wir voraussetzen wollen, dafs in den Maschinen die Gasmenge G in der Zeiteinheit zirkuliert. Alsdann haben wir, da bei isothermischen Zustandsänderungen die Arbeit der während der Expansion zugeführten bzw. bei der Kompression abgeleiteten Wärme äquivalent ist, sofort die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} Q_1 &= A L_1 = A G p_1' v_1' \lg n \frac{p_1''}{p_1'} = A G R T_1 \lg n \frac{p_1''}{p_1'} \\ Q_2 &= A L_2 = A G p_2' v_2' \lg n \frac{p_2''}{p_2'} = A G R T_2 \lg n \frac{p_2''}{p_2'} \end{aligned}\right\} . \quad (10),$$

worin v_1 und v_2 die den Drücken p_1 und p_2 in unserem Diagramm Fig. 48 entsprechenden spezifischen Volumina bedeuten. Daraus folgt aber sofort, dafs die beiden adiabatischen Arbeitsbeträge L_{12}' und L_{12}'' einander gleich sein müssen; in der Tat sind sie nach den Ergebnissen des § 6 durch

$$\left.\begin{aligned} L_{12}' &= G p_2' v_2' \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\left\{\left(\frac{p_1'}{p_2'}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} - 1\right\} = \frac{G c_p}{A}(T_1 - T_2) \\ L_{12}'' &= G p_2'' v_2'' \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\left\{\left(\frac{p_1''}{p_2''}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} - 1\right\} = \frac{G c_p}{A}(T_1 - T_2) \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

gegeben, wobei v_2' dem Drucke p_2' entspricht. Eine weitere Beziehung zwischen den vier Pressungen ergibt sich aus der Adiabatengleichung

$$\frac{p_1'}{p_2'} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{\varkappa}{\varkappa-1}} = \frac{p_1''}{p_2''} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12),$$

so dafs wir in (10) auch haben

$$\lg n \frac{p_1''}{p_1'} = \lg n \frac{p_2''}{p_2'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12a)$$

eine Beziehung, die wir natürlich auch aus der Verbindung von (8a) mit (10) hätten folgern können. Dazu tritt schliefslich noch die Energiegleichung

$$A L_1 = Q_1 - Q_2$$

aus der mit (8a) bei vorgeschriebener Arbeitsleistung in der Zeiteinheit sich die beiden Wärmemengen Q_1 und Q_2 berechnen lassen.

In den drei Gleichungen (10) und (12) bzw. (12a) haben wir nunmehr die Unbekannten $G p_1' p_2' p_1'' p_2''$, von denen wir somit zwei willkürlich wählen dürfen. Als solche bieten sich offenbar zwanglos einerseits die Gasmenge G, welche nach (11) der adiabatischen Arbeit direkt proportional ist und anderseits einer der Drücke, z. B. der tiefste p_2' oder der höchste p_1'' aus äufseren Gründen, worunter die Widerstandsfähigkeit der Zylinder gegen Drücke bei hohen Temperaturen die Hauptrolle spielt.

Es sei beispielsweise die Aufgabe gestellt, eine Maschine von $N_i = 100$ PS$_i$ zu konstruieren, welche mit atmosphärischer Luft zwischen den Temperaturen $+27°$ und $327°$, also absolut $T_2 = 300°$ und $T_1 = 600°$ einen Carnotschen Kreislauf vollzieht. Alsdann ist zunächst

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{600}{300} = 2, \quad \frac{A L}{Q_1} = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2},$$

d. h. von der bei der oberen Temperatur zugeführten Wärme wird in der Maschine die Hälfte in mechanische Arbeit umgewandelt. Da nun weiterhin 1 PS$_i$ stündlich einer Wärmemenge von 637 WE äquivalent ist, so beträgt die in der gleichen Zeit zuzuführende Wärmemenge

$$Q_1 = 2 \cdot 637 \cdot N_i = 127\,400 \text{ WE}.$$

Nunmehr setzen wir fest, dafs aus Gründen der leichteren Ergänzung der Luftfüllung der Maschine der niederste Druck $p_2' = 1$ kg/qcm abs., d. h mit dem Atmospärendruck nahezu übereinstimmen soll,

während die höchste Pressung aus Festigkeitsgründen nicht über $p_1'' = 30$ kg/qcm abs. ansteigen darf. Dann folgt aus Gl. (12) ev.. mit Hilfe der Tabelle IV aus dem Temperaturverhältnis $T_1 : T_2 = 2$

$$\frac{p_1'}{p_2'} = \frac{p_1''}{p_2''} = 11$$

und weiterhin aus $p_1'' : p_2' = 30$ nach Voraussetzung

$$\frac{p_1''}{p_1'} = \frac{p_2''}{p_2'} = \frac{30}{11} = 2{,}72$$

oder angenähert

$$\lg n \frac{p_1''}{p_1'} = \lg n \frac{p_2''}{p_2'} = 1.$$

Beachten wir ferner, dafs für Luft $AR = c_p - c_v = 0{,}0692$ ist, so folgt nunmehr aus (10) die stündlich in der Maschine zirkulierende Luftmenge

$$G = \frac{Q_1}{A R T_1 \lg n \frac{p_1''}{p_1'}} = \frac{127\,400}{0{,}0692 \cdot 600} = 3070 \text{ kg}$$

und aus (11) das Äquivalent der Leistung jedes der beiden adiabatisch arbeitenden Kompressoren

$$A L_{12}' = A L_{12}'' = G c_p (T_1 - T_2) = 3070 \cdot 0{,}2377 \cdot 300 = 218900 \text{ WE}$$

oder in Pferdestärken angenähert

$$N_{12}' = N_{12}'' = 344 \text{ PSi},$$

während die isothermische Expansion bei der oberen Temperatur T_1

$$N_1 = 2 N_i = 200 \text{ PSi}$$

liefert und die Kompression bei der unteren Temperatur

$$N_2 = N_i = 100 \text{ PSi}$$

erfordert. Das Ergebnis N_i setzt sich demnach zusammen aus

$$N_i = (N_1 + N_{12}') - (N_2 + N_{12}'') = (544 - 444) \text{ PSi},$$

erscheint also als Differenz zweier viel gröfserer Werte, so dafs, wie wir früher erkannt haben, infolge der den positiven und negativen Bestandteilen nahezu proportionalen Reibungsverlusten nur ein geringer Bruchteil der indizierten Leistung effektiv zur Verfügung stehen dürfte. Daraus folgt aber, dafs ganz abgesehen von den schon betonten Schwierigkeiten der isothermischen Zustandsänderungen der hier geschilderte Carnotprozefs praktisch unbrauchbar ist, was naturgemäfs seiner wärmetheoretischen Bedeutung keinen Abbruch täte.

Diese Bedeutung liegt nicht zum wenigsten in der von W. Thomson (jetzt Lord Kelvin) erkannten Möglichkeit der Aufstellung einer absoluten Temperaturskala im Gegensatz zu

der bisher von uns benützten, welche sich an die ganz willkürliche Einteilung des Quecksilberthermometers zwischen dem Gefrier- und Siedepunkt anschloſs. Wären wir demnach imstande, einen Carnotprozeſs mit voller Strenge durchzuführen, so hätten wir im Quotienten der beiden Wärmemengen Q_1 und Q_2, welche nach dem ersten Hauptsatze auch als Energiegröſsen aufgefaſst werden müssen, gleichzeitig das von der Natur irgendwelcher Körper unabhängige Verhältnis der entsprechenden absoluten Temperaturen. Mit unserer in § 2 gegebenen Definition der Temperatur als kinetischer Molekular- bezw. Atomenergie der Körper steht dieses Resultat insofern in gutem Einklang, als es geradezu auf eine Messung der Temperatur durch mechanische Energiebeträge hinführt. Wenn auch die praktische Verwendung dieser Tatsache infolge der Unausführbarkeit vollkommen umkehrbarer thermomechanischer Vorgänge scheitert und wir infolge dessen ohne unsere empirische Temperaturskala nicht auskommen können, so ist doch nunmehr die Unabhängigkeit des Temperaturbegriffs von irgendwelcher Körpereigenschaft und damit seine universelle Bedeutung festgestellt.

Mit Hilfe der vorstehenden Betrachtungen läſst sich schlieſslich auch die Frage beantworten, ob eine Adiabate mit einer Isotherme sich in mehr als einem Punkte schneiden kann oder nicht. Es seien z. B. in Fig. 49 A und B die Schnittpunkte der Isotherme für T^0 mit der Adiabate ACB. Alsdann erhalten wir durch eine benachbarte Adiabate mit den Schnittpunkten $A'B'$ einen Carnotschen Elementarkreisprozeſs $AA'B'B$, dessen Inhalt einen Arbeitsgewinn dL ergibt, wobei die Wärme dQ_1 während der Zustandsänderung $A'A$ vom arbeitenden Körper aufgenommen und dQ_2 auf dem Wege BB' wieder abgegeben worden ist. Da

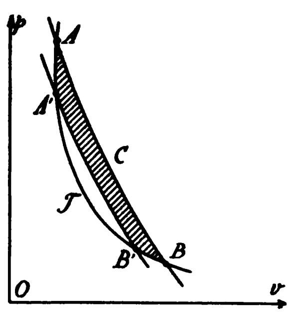


Fig. 49.

nun diese beiden Zustandsänderungen $A'A$ und BB' einer und derselben Isotherme zugehören, so ist in diesem elementaren Carnotprozeſs Arbeit gewonnen worden, ohne daſs Wärme vom höheren Temperaturniveau zu einem niederen gelangte. Nach Gl. (8) würde man aber hierfür wegen $T_1 = T_2 = T$ erhalten

$dQ_1 = dQ_2$, also $dL = 0$ in Widerspruch mit unserer Annahme zweier Schnittpunkte, so dafs wir den Satz aussprechen können: eine Adiabate kann sich nur in einem Punkte mit einer Isotherme desselben Körpers schneiden.

Weiterhin erkennt man, dafs, wenn irgend eine Adiabate sich mit einer Isotherme gar nicht, d. h. erst im Unendlichen schneiden würde, dies auch für die benachbarte Adiabate gilt. Ein zwischen ihnen verlaufender Carnotprozefs würde damit eine unendlich grofse Arbeitsausbeute ergeben, was mit Gl. (17) wieder unvereinbar ist. Daraus folgt, dafs jede Adiabate mit jeder Isotherme sich in einem und nur einem Punkte schneiden mufs.

§ 15. Die Entropie und der zweite Hauptsatz der Wärmemechanik.

Definition der Entropie. Änderung desselben mit dem Zustande der Körper. Zunahme der Entropie eines abgeschlossenen Systems. Das Entropie-Temperatur- oder Wärmediagramm. Spezifische Wärme und Entropieänderung. Anwendung auf vollkommene Gase. Der zweite Hauptsatz der Wärmemechanik.

Das Ergebnis der Untersuchungen des letzten Paragraphen war neben der Feststellung des Verwandlungswertes der Wärme beim Übergang von einem höheren zum niederen Temperaturniveau durch Vermittlung eines umkehrbaren Elementarkreisprozesses der Satz von der Proportionalität der beiden Wärmeelemente mit den entsprechenden absoluten Temperaturen, wofür wir auch

$$\frac{dQ_1}{T_1} = \frac{dQ_2}{T_2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

schreiben durften. In dieser Form besagt der Satz aber, dafs dem vermittelnden Körper während des Durchlaufens des umkehrbaren Elementarkreisprozesses ein Gröfsenelement $\frac{dQ_1}{T_1} = \frac{dQ_2}{T_2}$ einmal zugeführt und dann wieder entzogen wurde, so dafs am Schlusse des Vorgangs der ursprüngliche Zustand wieder erreicht ist. Dafür können wir auch sagen, dafs in dem Körper eine Gröfse

$$S = \int \frac{dQ}{T} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

zwei sich gegenseitig aufhebende, einander also gleichwertige Verwandlungen im Laufe des Elementarkreisprozesses erlitten hat. Nach dem griechischen Worte für »Verwandlung« wollen wir darum mit Clausius diese neue Gröfse S als die Entropie bezeichnen und versuchen, ihre hauptsächlichsten Eigenschaften festzustellen. Fassen wir zunächst wieder das aus den drei Körpern K_1, K_2 und G bestehende System ins Auge, an dem wir den umkehrbaren Elementarkreisprozefs im letzten Paragraphen studierten, so erkennen wir, dafs nach Ablauf desselben der Körper K_1 ein Gröfsenelement $\frac{dQ_1}{T_1}$ verloren, K_2 dagegen das nach Gl. (1) gleichwertige Gröfsenelement $\frac{dQ_2}{T_2}$ gewonnen hat, während der vermittelnde Körper unverändert geblieben ist. Dehnen wir daher den Begriff der Entropie auf unser ganzes System aus, so erkennen wir, dafs ihre Veränderungen in dem selben sich nach Ablauf eines umkehrbaren Elementarkreislaufes aufgehoben haben.

Wie verhält sich nun die Entropie bei einem nicht umkehrbaren Vorgange?

Zur Beantwortung dieser Frage wollen wir sogleich den extremen Fall eines einfachen Wärmeaustausches der beiden Körper K_1 und K_2 betrachten, wobei die Mitwirkung irgend eines dritten Körpers G unnötig ist. Dem Körper K_1 wird hierbei jedenfalls dieselbe Wärme entzogen, welche der Körper K_2 aufnimmt, so dafs wir zunächst

$$dQ_1 = dQ_2 = dQ$$

setzen dürfen. Die Entropieänderung des ganzen Systems schreibt sich dann, wenn wir die Wärmezufuhr positiv setzen

$$dS = \frac{dQ_2}{T_2} - \frac{dQ_1}{T_1} = dQ\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) > 0, \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

d. h. beim blofsen Wärmeaustausch zweier Körper nimmt die Entropie des Systems zu.

Schalten wir nunmehr wieder einen vermittelnden Körper G zwischen K_1 und K_2 mit den Temperaturen T_1 und T_2 ein, und lassen ihn einen Elementarkreislauf Fig. 50 zwischen den Temperaturen $T_1' < T_1$ und $T_2' > T_2$ vollziehen, so nützen wir offenbar

den Verwandlungswert der Wärme nicht mehr vollständig aus, da zwischen den Temperaturen T_1 und T_1' bzw. T_2' und T_2 nicht umkehrbare Wärmeübergänge stattfinden. Da wir indessen den arbeitenden Körper selbst hierbei in seinen Anfangszustand wieder zurückführen, d. h. den Elementarprozeſs zwischen T_1' und T_2' als umkehrbar ansehen dürfen, so gilt zunächst

$$\frac{d\,Q_1}{T_1'} = \frac{d\,Q_2}{T_2'},$$

während der Körper K_1 das Entropieelement $\frac{d\,Q_1}{T_1}$ verloren, der Körper K_2 dagegen $\frac{d\,Q_2}{T_2}$ gewonnen hat. Die gesamte Entropieänderung des Systems ist also infolge der letzten Beziehung

$$d\,S = \frac{d\,Q_2}{T_2} - \frac{d\,Q_1}{T_1} = d\,Q_2\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_2'}\right) + d\,Q_1\left(\frac{1}{T_1'} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (4)$$

Hierin sind aber wegen $T_2' > T_2$, $T_1 > T_1'$ beide Klammerausdrücke positiv und damit wird für diesen allgemeineren Elementarprozeſs wieder

$$d\,S > 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4a)$$

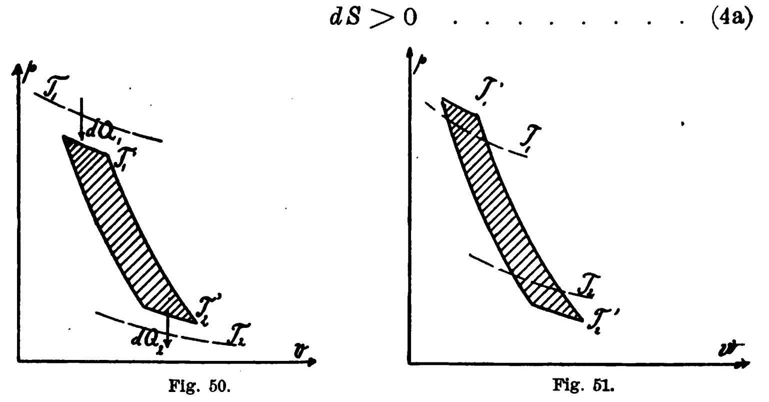


Fig. 50. Fig. 51.

Zu genau demselben Ergebnis wären wir auch gelangt, wenn wir den Vorgang im umgekehrten Sinne, und zwar derart hätten verlaufen lassen, daſs jetzt natürlich, um eine Wärmeaufnahme $d\,Q_2$ bei niederer und eine Abgabe $d\,Q_1$ bei höherer Temperatur zu ermöglichen, $T_1' > T_1$, $T_2' < T_2$ zu setzen wäre, siehe Fig. 51, wobei man natürlich Arbeit aufzuwenden hätte. Daſs dieselbe

gröfser ausfällt als wenn nach der Voraussetzung eines umkehrbaren Elementarprozesses $T_1' = T_1$, $T_2' = T_2$ ist, lehrt ein Blick auf die Figur.

Erinnern wir uns schliefslich noch der Voraussetzung, dafs unser aus 3 Körpern K_1 K_2 und G bestehendes System mit seiner Umgebung nicht im Wärmeaustausch begriffen, d. h. thermisch isoliert sein soll, was natürlich eine Aufnahme bzw. Abgabe von mechanischer Arbeit nicht ausschliefst, so haben wir in der Entropie dieses Systems eine Gröfse vor uns, welche sich nur im positiven Sinne ändern kann. Eine solche Entropiezunahme tritt alsdann stets ein, wenn in dem System nicht umkehrbare Zustandsänderungen vor sich gehen.

Fassen wir nunmehr den vermittelnden Körper wieder allein ins Auge, so erkennen wir, dafs die Entropieänderung desselben mit der Wärmezufuhr bzw. Wärmeentziehung untrennbar verbunden ist, während für die adiabatischen Zustandsänderungen wegen $dQ = 0$ auch $dS = 0$ wird. Die Adiabate ist demnach eine Druckkurve, für welche die Entropie konstant bleibt; ihre Änderung in einen Körper bedingt somit den Übergang von einer Adiabate nach einer benachbarten, wobei die Übergangsstelle nach Gl. (1) wegen der Willkürlichkeit der beiden Temperaturen T_1 und T_2 vollkommen gleichgültig ist. Dies gilt auch sofort für den Übergang zwischen zwei beliebigen Zustandspunkten $p'\,v'$ und $p''\,v''$ im Druckvolumendiagramm, denen zwei Adiabaten mit den Gleichungen

$$f(p'\,v') = C', \qquad f(p''\,v'') = C'',$$

entsprechen, da man den Weg auch durch unendlich kleine miteinander abwechselnde Isothermen und Adiabatenelemente (Fig. 52) ersetzen kann. Bezeichnen wir also die elementare Wärmeaufnahme auf einem der ersteren mit dQ, die zugehörige Temperatur mit T, so folgt, dafs, unter S' und S'' die den beiden Adiabaten

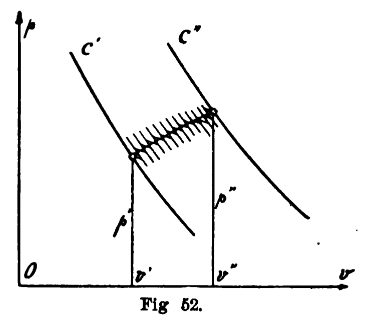


Fig 52.

C' bzw. C'' und damit den Punkten $p'v'$ bzw. $p''v''$ zukommenden Entropiewerte verstanden,

$$S'' - S' = \int_{C'}^{C''} \frac{dQ}{T} \quad \ldots \ldots \quad (5)$$

wird. Dies aber ist nur möglich, wenn

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \ldots \ldots \quad (5a)$$

ganz allgemein ein vollständiges Differential darstellt, dessen Integration nicht an irgend welche Beziehungen zwischen den darin steckenden Urvariabelen gebunden ist. Ersetzen wir in diesem Ausdruck das Wärmeelement dQ, bezogen auf die Gewichtseinheit, mit Hilfe der ersten Hauptgleichung der Wärmemechanik, nämlich

$$dQ = A\,(dU + p\,dv) \quad \ldots \ldots \quad (6),$$

so wird die Entropieänderung der Gewichtseinheit

$$dS = A\left(\frac{dU}{T} + p\,\frac{dv}{T}\right) \quad \ldots \ldots \quad (5b)$$

und hierin erkennt man deutlich, daſs infolge der Möglichkeit der Elimination einer der drei Variabelen $p\ v\ T$ durch die Zustandsgleichung die Entropie S ebenso wie die Eigenenergie U des Körpers eine reine Zustandsfunktion der Gewichtseinheit derselben darstellt, welche im allgemeinen durch zwei Veränderliche bis auf eine willkürliche Konstante vollkommen bestimmt ist. Wir dürfen demnach analog der Gl. (4a) im § 5 für die Gewichtseinheit schreiben

$$S - S_0 = S'(p,v) = S''(p,T) = S'''(v,T) \quad \ldots \quad (5c)$$

Wenn auch durch diese Überlegungen die mathematischen Eigenschaften der Entropie und ihre Beziehungen zu den übrigen Begriffen der Wärmemechanik hinreichend aufgeklärt sind, so darf man sich doch nicht verhehlen, daſs damit für das Vorstellungsvermögen nur wenig geleistet ist. Diesem bietet der neue Begriff schon darum Schwierigkeiten, weil er in der ganzen Physik kein Analogon besitzt. Die von Zeuner hierfür gebrauchte Analogie des Gewichtes, wobei wegen der mechanischen Äquivalenz der Wärme die Temperatur als eine Fallhöhe erscheint, gibt wohl ein leidlich zutreffendes Bild umkehrbarer

Zustandsänderungen, versagt dagegen vollständig bei nicht umkehrbaren Vorgängen wegen der hierfür charakteristischen Veränderlichkeit der Entropie. Aus diesem Grunde wollen wir von dem Zeunerschen »Wärmegewicht« in der Folge keinen Gebrauch machen und müssen uns vor der Hand mit der Definition der Entropie als einer Zustandsfunktion der Körper begnügen, welche bei Wärmezufuhr zwar zunimmt, aber in einem um so geringeren Grade, als dabei die Körpertemperatur steigt.

Der Zusammenhang der Entropie mit anderen wärmetheoretischen Gröfsen läfst sich natürlich leichter verdeutlichen, als der Entropiebegriff selbst. Am einfachsten bedient man sich nach dem Vorgange von Belpaire (1872) hierzu eines Diagrammes, in welchem die Entropie als Abszisse und die absolute Temperatur als Ordinate gewählt werden. In diesem Entropie-Temperaturdiagramm (Fig. 53) können die Zustandsänderungen eines Körpers ebenso verfolgt werden, wie in dem von uns bisher ausschliefslich gebrauchten Druckvolumendiagramm. Gewisse Gröfsen treten sogar im Entropie-Temperaturdiagramm viel deutlicher hervor, als in jenem, so dafs es wenigstens sich empfiehlt, beide Darstellungsformen nebeneinander zu benützen, wie dies z. B. von Zeuner in seiner »Techn. Thermodynamik« durchgehends geschehen ist.

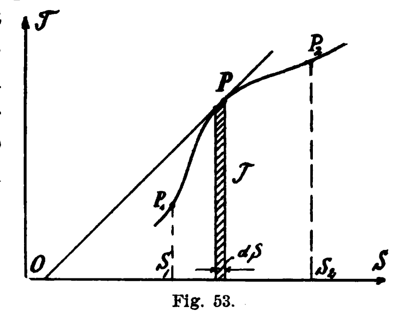


Fig. 53.

So erkennt man aus Fig. 53 wegen $dQ = TdS$ sofort, dafs die Wärmezufuhr beim Durchlaufen der Zustandskurve $P_1\,P\,P_2$ durch die Fläche $P_1\,P_2\,S_2\,S_1$ gegeben ist, woraus wiederum folgt, dafs bei einem Kreisprozefs Fig. 54, der auch in diesem Diagramm durch eine geschlossene Linie sich darstellt, die eingeschlossene Fläche der geleisteten oder aufgewendeten Arbeit äquivalent ist. Besonders einfach gestaltet sich im speziellen Fall das Diagramm des Carnotschen Kreislaufes Fig. 55, da sowohl die Isotherme wie auch die Adiabaten ganz unabhängig von der Natur des Körpers gerade Linien parallel der Abszissen- bzw. Ordinatenachse sind.

Kehren wir schliefslich noch einmal zu Fig. 53 zurück, so erkennen wir, dafs die der Zustandskurve $P_1 P P_2$ für den Punkt P zugehörige spezifische Wärme

$$c = \frac{dQ}{dT} = T\frac{dS}{dT} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

durch die Subtangente des Punktes P auf der Entropieachse gegeben ist. Es heifst dies nichts anderes, als dafs die spezifische Wärme und die Entropie mit demselben Mafsstabe gemessen werden können, wie denn auch ihre Dimensionen nach Gl. (7) übereinstimmen. Für

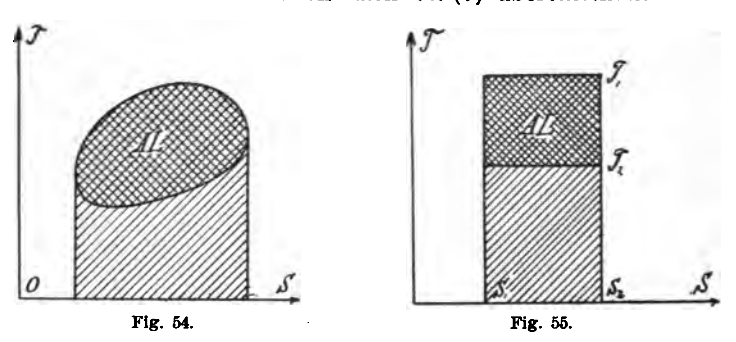


Fig. 54. Fig. 55.

konstante spezifische Wärmen ist die Gl. (7) direkt integrabel und liefert für derartige Zustandskurven, welche den schon früher bei Gasen erwähnten Polytropen im Druckvolumendiagramm entsprechen

$$S = S_0 + c \lg n \frac{T}{T_0} \quad \ldots \ldots \quad (8),$$

also logarithmische Linien, deren Verlauf nur von dem Werte der spezifischen Wärme c abhängt, nicht aber von den sonstigen Eigenschaften des in Frage stehenden Körpers. Es sind also vor allem die rein thermischen Umwandlungen, welche durch das Entropiediagramm verdeutlicht werden, während im Druckvolumendiagramm die mechanischen Gröfsen zuerst hervortreten. Dieses letztere wollen wir darum auch schlechthin als das Arbeitsdiagramm, das erstere dagegen mit Mollier (1893) als Wärmediagramm bezeichnen.

Die Eintragung von Zustandskurven in das Wärmediagramm ist natürlich im allgemeinen nur möglich, wenn die Entropie

als Funktion zweier Urvariabelen gegeben ist, wie denn auch die Konstruktion von Druckkurven im Arbeitsdiagramm an die Kenntnis des Energieinhaltes U als Funktion zweier Veränderlichen geknüpft war. Für vollkommene Gase haben wir beispielsweise aus (5b) mit $A\,d\,U = c_v\,d\,T$

$$dS = c_v \frac{d\,T}{T} + A \frac{p\,dv}{T} \quad \ldots\ldots \quad (9),$$

oder wegen $R\,T = pv$ und $A\,R = c_p - c_v$

$$dS = c_v \frac{d\,T}{T} + (c_p - c_v)\frac{d\,v}{v},$$

woraus durch Integration die Entropieänderung

$$S - S_0 = c_v \lg n \frac{T}{T_0} + (c_p - c_v) \lg n \frac{v}{v_0} \quad \ldots \quad (9a)$$

hervorgeht. Für konstantes Volumen, also $v = v_0$, folgt daraus als Gleichung der Zustandskurve im Wärmediagramm

$$S - S_0 = c_v \lg n \frac{T}{T_0} \quad \ldots\ldots \quad (9b),$$

für konstanten Druck wird dagegen aus der Zustandsgleichung

$$R\,d\,T = p\,d\,v,$$

womit (9) übergeht in

$$d\,S = c_v \frac{d\,T}{T} + A\,R \frac{d\,T}{T} = c_p \frac{d\,T}{T}$$

oder

$$S - S_0 = c_p \lg n \frac{T}{T_0} \quad \ldots\ldots \quad (9c)$$

Die Formeln (9b) und (9c) hätten wir natürlich ebenso gut auch aus (8) mit $c = c_v$ bzw. $c = c_p$ direkt ableiten können. Für manche Zwecke empfiehlt sich auch die Darstellung der Entropie als Funktion von Druck und Volumen. Eliminiert man aus (9) die Temperatur mit Hilfe der Gasgleichung und beachtet wieder $A\,R = c_p - c_v$, so folgt

$$d\,S = c_v \frac{d\,p}{p} + c_p \frac{d\,v}{v} \quad \ldots\ldots \quad (10)$$

oder nach Integration

$$S - S_0 = c_v \lg n \frac{p}{p_0} + c_p \lg n \frac{v}{v_0} \quad \ldots \quad (10a)$$

Mit dieser Gleichung kann man den Verlauf der Entropie vollkommener Gase im Arbeitsdiagramm verfolgen und erhält z. B. mit $S = S_0$ sofort die Gleichung der Adiabate. Bezeichnet man dann den Parameter der Adiabate durch den Punkt pv mit C, für $p_0 v_0$ dagegen mit C_0 so zwar, dafs mit $\frac{c_p}{c_v} = \varkappa$

$$p v^\varkappa = C\,, \qquad p_0 v_0{}^\varkappa = C_0$$

wird, so geht (10a) auch über in

$$S - S_0 = c_v \lg n \frac{C}{C_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10b)$$

eine Gleichung, die unserer allgemeinen Formel (5) für Gase entspricht und deutlich die Entropieänderung beim Übergang von einer Adiabate zur anderen erkennen läfst.

Nachdem wir so gesehen haben, dafs jedem Körper ein durch seinen augenblicklichen Zustand bis auf eine willkürliche Konstante bestimmter Entropiewert zukommt, ist auch die Entropie eines Systems von Körpern als Summe der Entropiebeträge der einzelnen Körper bestimmt. Ist dieses System nach aufsen vollkommen isoliert, so dafs sein Energieinhalt im ganzen keine Änderung erfahren kann, so gilt dies vom Entropieinhalt doch nur so lange, als innerhalb des Systems vollkommen umkehrbare Zustandsänderungen vonstatten gehen, bei denen immer die Entropieänderung eines Körpers durch die entgegengesetzten eines oder mehrerer anderer Körper ausgeglichen wird. Da weiterhin die Erfahrung lehrt, dafs überhaupt vollkommen umkehrbare Vorgänge nicht durchführbar sind oder anders ausgedrückt, dafs jede umkehrbar verlaufende Zustandsänderung von einem nicht umkehrbaren Vorgang, z. B. einem direkten Wärmeübergang oder einer Vernichtung von Arbeit in Wärme begleitet ist, so wird in Wirklichkeit jede Zustandsänderung in unserem isolierten System zu einer Entropievermehrung führen, während die Energie von höher temperierten Körpern des Systems auf nieder temperierte übergegangen ist. Dieser Übergang mufs mit der Zeit zu einem Endzustande führen, bei welchem alle Unterschiede insbesondere diejenigen der Temperatur im System ausgeglichen, die Energie aber, welche in demselben ursprünglich verschieden konzentriert war, unter Verminderung ihres nur von Temperaturdifferenzen abhängigen Verwandlungswertes gleichmäfsig über das ganze System zerstreut ist. Daraus ziehen wir

den Schlufs, dafs mit jeder Energiezerstreuung innerhalb eines Systems eine Entropiesteigerung desselben verbunden ist und bezeichnen diese Folgerung als den zweiten Hauptsatz der Wärmemechanik. Im Grunde genommen ist derselbe nichts als eine Folge des Clausiusschen Satzes, dafs niemals Wärme von selbst, d. h. ohne Kompensaion von nieder temperierten Körpern zu höher temperierten übergehen kann, so dafs auch diese Erfahrungstatsache häufig als zweiter Hauptsatz angesprochen wird.

Das obige Ergebnis läfst sich natürlich sofort auf das ganze Weltall übertragen, sobald es gestattet ist, dasselbe nach jeder Hinsicht als endlich und isoliert aufzufassen. Alsdann würde in demselben, worauf wiederum Clausius zuerst hinwies, die Entropie einem Maximum zustreben, welches nach vollendetem Temperaturausgleich eintreten und weitere Vorgänge ausschliefsen würde.

§ 16. Idealkreisprozesse von Wärmemaschinen.

Die Wärmemaschinen: Motoren und Kühl- bzw. Heizmaschinen. Bedingung für den idealen Verlauf eines Kreisprozesses. Polytropische Kreisprozesse, Mannigfaltigkeit derselben bei gegebenen äufseren Bedingungen. Spezialgleichungen und Zahlenbeispiele.

Die Untersuchungen des vorletzten Paragraphen führten uns zu dem Ergebnis, dafs in einem Elementarkreisprozefs das Maximum von Wärme in Arbeit verwandelt werden kann, wenn diese Wärme dQ_1 dem arbeitenden Körper bei der höchsten Temperatur zugeführt und ein kleinerer Betrag dQ_2 bei der tiefsten entzogen wurde. Handelt es sich im umgekehrten Falle um eine Wärmeüberführung vom niederen Temperaturniveau auf ein höheres, so wird der hierzu nötige Arbeitsaufwand ein Minimum, wenn man das untere Niveau so hoch und das obere so tief als möglich hält. Die eigentliche Wärmeübertragung zwischen dem arbeitenden Körper G und den beiden anderen Körpern K_1 und K_2, von denen wir den einen als den Heizkörper, den andern als Kühlkörper bezeichnen dürfen, müfste dabei in durchaus umkehrbarer Form, d. h. ohne jedes Temperaturgefälle, erfolgen, was natürlich, wie wir oben bemerkten, praktisch nur unvollkommen erreichbar ist. Aus diesem Grunde sind alle

durchweg umkehrbaren Kreisprozesse nichts als Idealvorgänge, deren Ergebnissen man sich in der ausführenden Technik der Wärmemaschinen so weit als möglich zu nähern versuchen wird, und welche somit einen Vergleichsmafsstab für die Vollkommenheit der ausgeführten Maschinen darbieten.

Unter einer Wärmemaschine verstehen wir dabei ganz allgemein eine Vorrichtung, welche uns beim Wärmeübergang vom höheren Temperaturniveau zum niederen nützliche Arbeit liefert oder welche umgekehrt uns ermöglicht, unter Aufwendung von Arbeit einem Körper Wärme bei niederer Temperatur zu entziehen und sie auf einem höher temperierten Körper zu übertragen. Im ersteren Falle bezeichnen wir die Wärmemaschine wohl auch als eine Wärmekraftmaschine, Wärmemotor oder kurz als Motor, im anderen Falle dagegen als Kälte- oder Kühlmaschine. Wenn hierbei nicht die Wärmeaufnahme bei niederer Temperatur das Ziel der Vorrichtung bilden sollte, sondern die Wärmeabgabe bei höherer Temperatur, so könnte man auch von einer Heizmaschine sprechen. Dabei ist zu bemerken, dafs diese letztere theoretisch nicht nur denkbare, sondern auch wohl berechtigte Maschinengattung praktisch noch keine Bedeutung erlangt hat, weil die nicht umkehrbare Wärmezuführung in unseren gewöhnlichen Heizapparaten (z. B. den Öfen) den bei niederem Preise der Wärmequelle, d. h. des Brennmaterials, alles überwiegenden Vorteil der Einfachheit besitzt.

In der Folge wollen wir uns übrigens zunächst nur mit solchen Wärmemaschinen befassen, welche die Wärme von Körpern empfangen bezw. an solche abgeben, die nicht selbst am Kreisprozesse teilnehmen, wodurch vor allem chemische Vorgänge innerhalb der Maschinen vorerst ausgeschlossen sind. Den vorderhand noch unbekannten Idealprozefs unserer Wärmemaschine Fig. 56 denken wir uns nunmehr durch eine Schar von Adiabaten in lauter elementare Kreisprozesse zerlegt, welche wir offenbar, ohne am Gesamtresultat etwas zu ändern, hintereinander durchlaufen

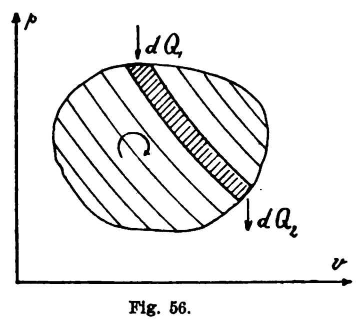


Fig. 56.

können. Jedem dieser Elementarprozesse entspricht eine Wärmeaufnahme dQ_1 bei der Temperatur T_1 und eine Wärmeabgabe dQ_2 bei T_2, wenn es sich um einen Motor handelt, d. h. wenn der Prozefs im Arbeitsdiagramm im Sinne des Uhrzeigers durchlaufen wird. Alsdann gilt aber für diesen Prozefs, dessen obere Temperatur momentan mit derjenigen des Heizkörpers, und dessen untere mit der augenblicklichen des Kühlkörpers übereinstimmen mufs, die Entropiegleichung

$$\frac{dQ_1}{T_1} = \frac{dQ_2}{T_2},$$

woraus sich durch Integration

$$\int \frac{dQ_1}{T_1} = \int \frac{dQ_2}{T_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

ergibt. Diese Formel sagt nichts anderes aus, als dafs auch durch den endlichen Prozefs die Gesamtentropie des Systems nicht geändert werden darf, wenn derselbe ideal verlaufen soll. Die Temperaturen T_1 und T_2 werden nun im allgemeinen nicht, wie wir dies am Carnot-Prozefs kennen gelernt haben, unveränderlich bleiben, so dafs die in (1) angedeutete Integration nicht ohne weiteres ausführbar ist. In der Praxis stehen uns nun fast immer tropfbare Flüssigkeiten oder Gase als Heizkörper K_1 bzw. Kühlkörper K_2 zur Verfügung, welche bei konstantem Drucke (z. B. der Atmosphäre) Wärme abgeben oder aufnehmen. Alsdann aber haben wir, wenn unter c_1 und c_2 die entsprechenden konstanten spezifischen Wärmen verstanden

$$dQ_1 = -K_1 c_1 dT_1 \qquad dQ_2 = K_2 c_2 dT_2 \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

in (1) einzuführen und erhalten dann nach Ausführung der Integration zwischen den Grenzen $T_1' > T_1''$, $T_2' > T_2''$

$$K_1 c_1 \lg n \frac{T_1'}{T_1''} = K_2 c_2 \lg n \frac{T_2'}{T_2''} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3),$$

d. h. einen zwischen 4 Temperaturen verlaufenden Vorgang. Um über denselben nähere Auskunft zu erhalten, müssen wir ihn natürlich am arbeitenden Körper selbst verfolgen. Bezeichnen wir das Gewicht desselben wie früher mit G, die spezifische Wärme der Zustandskurve während der Wärmeaufnahme von

K_1 mit c', diejenige während der Wärmeabgabe von K_2 mit c'', so folgt auch

$$dQ_1 = \pm\, G c' d T_1, \quad dQ_2 = \mp\, G c'' d T_2 \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

je nachdem die Temperatur von G während der Wärmeaufnahme zu und während der Abgabe abnimmt oder umgekehrt. Nun sind aber die Temperaturänderungen schon durch diejenigen der Körper K_1 und K_2, also durch (2) bestimmt, so dafs wir auch setzen dürfen

$$G c' = \pm\, K_1 c_1, \quad G c'' = \mp\, K_2 c_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Daraus erkennt man, dafs bei gegebener Menge G des arbeitenden Körpers die spezifische Wärme c' und c'' der Zustandskurven während der Wärmeaufnahme und -abgabe ihres absoluten Betrags nach gegeben sind, während ihr Vorzeichen von demjenigen der Temperaturänderung im Verlaufe des Kreisprozesses abhängt. Die hierin begründete Mannigfaltigkeit von Kreisläufen tritt am deutlichsten im Wärmediagramm Fig. 57 hervor. In demselben liegen zunächst die vier Isothermen T_1', T_1'', T_2', T_2'' als Parallele zur Abszissenachse fest. Alsdann können wir willkürlich sowohl das Gewicht G als auch einen Anfangszustand z. B. $T_2''\ S_2''$, wählen und haben es darauf noch in der Hand, der von da ausgehenden Zustandskurve

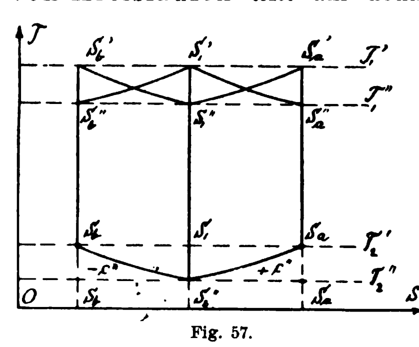


Fig. 57.

eine positive oder negative spezifische Wärme c'', deren Absolutwert durch (5) gegeben ist, vorzuschreiben. Die Schnittpunkte dieser Kurven (Polytropen) mit der Isotherme T_2' seien S_a und S_b, sie bestimmen zugleich zwei Adiabaten mit denselben Entropiewerten, welche die Isothermen T_1' und T_2'' in den Punkten S_a' S_b' bzw. S_a'' S_b'' schneiden. Welchen von diesen Schnittpunkten wir für die Fortsetzung unseres Prozesses wählen wollen, ist natürlich wieder gleichgültig und bedingt nur das Vorzeichen der spezifischen Wärme c' bei der Wärmeaufnahme. Hiernach erhalten wir für den willkürlich gewählten Ausgangspunkt S_2''

auf der Isotherme T_2'' vier einander vollkommen gleichwertige umkehrbare Kreisläufe, nämlich

$$S_2''\ S_1'\ S_a''\ S_a \qquad\qquad S_2''\ S_b\ S_b'\ S_1''$$
$$S_2''\ S_1''\ S_a'\ S_a \qquad\qquad S_2''\ S_b\ S_b''\ S_1',$$

so dafs man wegen der Wahlfreiheit von S_2'' und G im ganzen ∞^6 Kreisprozesse zur Verfügung hat, welche sämtlich der Gl. (3) Genüge leisten. Da jeder dieser Vorgänge sich aus vier Zustandsänderungen zusammensetzt, so sind, wie schon für den Carnotprozefs eines vollkommenen Gases, im allgemeinen vier verschiedene Zylinder zur Durchführung unserer Idealprozesse nötig. Will man den Vorgang im speziellen Falle z. B. mit einem Gase in nur zwei Zylindern vollziehen, so ist es notwendig, die Wärme bei konstantem Drucke aufzunehmen und abzugeben. Dann aber hat man

$$c' = c'' = c_p$$

zu setzen, womit aus (5)

$$K_1\, c_1 = K_2\, c_2\,. \qquad (5\text{a})$$

sich ergibt und (3) in

$$\frac{T_1'}{T_1''} = \frac{T_2'}{T_2''}\,. \qquad (3\text{a})$$

übergeht. Das Arbeitsdiagramm Fig. 58 nimmt damit eine Form an, die wir schon bei der Besprechung der Luftmaschinen kennen gelernt haben.

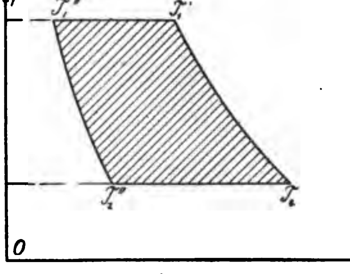


Fig. 58.

Der schraffierte Arbeitsgewinn folgt alsdann aus

$$AL = G\,c_p\,(T_1' - T_1'') - G\,c_p\,(T_2' - T_2'') \quad . \quad . \quad (6),$$

wozu noch die Gleichungen für die Wärmezufuhr und Entziehung

$$\left.\begin{aligned} Q_1 &= G\,c_p\,(T_1' - T_1'') = K_1\,c_1\,(T_1' - T_1'') \\ Q_2 &= G\,c_p\,(T_2' - T_2'') = K_2\,c_2\,(T_2' - T_2'') \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad (7)$$

treten. Der Verwandlungswert der zugeführten Wärme Q_1 wird schliefslich für diesen Kreislauf

$$\frac{AL}{Q_1} = 1 - \frac{T_2' - T_2''}{T_1' - T_1''}$$

oder wegen (3a)

$$\frac{AL}{Q_1} = 1 - \frac{T_2''}{T_1''} = 1 - \frac{T_2'}{T_1'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8),$$

entspricht also einem Carnotprozefs zwischen den Temperaturen T_1'' und T_2'' bzw. einem gleichwertigen zwischen T_1' und T_2'. Die Ausführbarkeit dieses Vorganges hängt natürlich wesentlich davon ab, ob die Bedingungen (5a) und (3a) erfüllbar sind. Andernfalls kann man den Vorgang durch Einschaltung eines Regenerators vervollkommnen, wie wir schon im § 7 gesehen haben. Eine vollständige Anpassung an den durch Gl. (3) gekennzeichneten Idealvorgang, den ich wegen der polytropischen Zustandskurven bei der Wärmeaufnahme und -abgabe seitens des arbeitenden Körpers als einen polytropischen Kreisprozefs[1]) im Gegensatze zu dem Carnotschen bezeichne, wird dann allerdings nicht mehr erreichbar. Wir wollen darum für die beiden folgenden Zahlenbeispiele von dem zuletzt besprochenen Spezialfalle absehen und die gesamte Energieumwandlung für gegebene äufsere Bedingungen einmal in einem idealen Motor und dann in einer vollkommenen Kühlmaschine berechnen. Die auf die einzelnen Phasen des Kreislaufes entfallenden Arbeitsbeträge ergeben sich aus der Formel für den ersten Hauptsatz zu

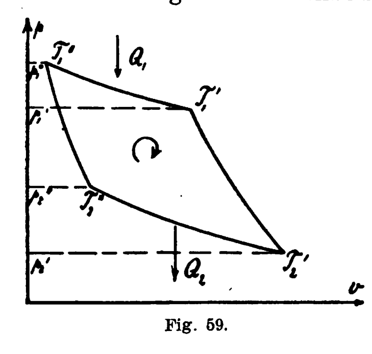


Fig. 59.

$$AL = Q - AG\,(U - U_0) \quad (9)$$

wenn man den Energieinhalt des arbeitenden Körpers als Funktion zweier Variabeln kennt. Entsprechen dann den Temperaturen $T_1'\, T_1''\, T_2'\, T_2''$ Energieinhalte $U_1'\, U_1''\, U_2'\, U_2''$ sowie Drücke $p_1'\, p_1''\, p_2'\, p_2''$ und spezifische Volumina $v_1'\, v_1''\, v_2'\, v_2''$, so ergibt sich z. B. für die Arbeitsleistung während der Wärmeaufnahme Q_1 im Diagrammabschnitt $p_1''\, T_1''\, T_1'\, p_1'$ Fig. 59

$$AL_1 = Gc'\,(T_1' - T_1'') - AG\,(U_1' - U_1'') - AG\,(p_1'\,v_1' - p_1''\,v_1'') \quad (9a)$$

Die adiabatische Expansionsarbeit $p_1'\, T_1'\, T_2'\, p_2'$ im zweiten Zylinder beträgt dann wegen $Q = 0$

$$AL_{12}' = -AG\,(U_2' - U_1') - AG\,(p_2'\,v_2' - p_1'\,v_1')\,. \quad (9b)$$

---

[1]) Lorenz: Beiträge zur Beurteilung der Kühlmaschinen, Zeitschrift d. V. d. Ing. 1894.

Im dritten Zylinder wird die Wärme Q_2 abgegeben, und dabei ist die Arbeit $(p_2'' T_2'' T_2' p_2')$

$$AL_2 = Gc''(T_2'' - T_2') + AG(U_2' - U_2'') + AG(p_2' v_2' - p_2'' v_2'') \quad (9c)$$

aufzuwenden, während im vierten Zylinder, dem Diagrammabschnitt $p_1'' T_1'' T_2'' p_2''$, der adiabatische Arbeitsaufwand

$$AL_{12}'' = AG(U_2'' - U_1'') + AG(p_2'' v_2'' - p_1'' v_1'') \quad . \quad (9d)$$

entspricht. Durch algebraische Addition fallen alle Gröfsen U und die Produkte pv heraus und es bleibt nur

$$AL = Gc'(T_1' - T_1'') - Gc''(T_2' - T_2'') \quad . \; . \quad (10),$$

oder wegen

$$\left.\begin{aligned} Q_1 &= Gc'\,(T_1' - T_1'') = K_1 c_1 (T_1' - T_1'') \\ Q_2 &= Gc''(T_2' - T_2'') = K_2 c_2 (T_2' - T_2'') \end{aligned}\right\} \quad . \quad (11)$$

die für alle Kreisprozesse gültige Formel

$$AL = Q_1 - Q_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (12)$$

übrig, welche mit 3) zusammen den gesamten Energieumsatz in unserem polytropischen Kreisprozefs bestimmt.

Wenn wir uns auch angesichts der praktischen Undurchführbarkeit dieser Kreisprozesse mit der speziellen Ermittlung der Einzelarbeiten nicht befassen wollen, so erscheint doch der Hinweis von Interesse, dafs die Formeln (9a) bis (9c) sich für vollkommene Gase besonders einfach gestalten. Wegen der Beziehungen

$$A(U' - U'') = c_v (T' - T'')$$

$$A(p' v'' - p'' v'') = AR(T' - T'') = (c_p - c_v)(T' - T'')$$

vereinfachen sich die Ausdrücke nämlich in

$$\begin{aligned} AL_1 &= G(c' - c_p)(T_1' - T_1'') \\ AL_{12}' &= G c_p (T_1' - T_2') \\ AL_2 &= G(c'' - c_p)(T_2'' - T_2') \\ AL_{12}'' &= G c_p (T_2'' - T_1''), \end{aligned}$$

deren Addition natürlich wieder auf (10) führt.

Es seien nunmehr für einen Motor beispielsweise $K_1 = 20$ kg Heizgas gegeben, welche durch Verbrennung von etwa 1 kg Steinkohle in atmosphärischer Luft entstanden sein und eine absolute Anfangstemperatur von $T_1' = 1850^0$ (also $\tau_1' = 1577^0$ C) besitzen mögen. Durch Abkühlung bis auf die absolute Lufttemperatur $T_2' = 288^0$ ($\tau_2' = +15^0$ C)

kann ihnen nun bei konstantem Druck, entsprechend einer spezifischen Wärme $c_1 = 0{,}24$ eine Gesamtwärme von

$$Q_1 = K_1 c_1 (T_1' - T_2') = 7500 \text{ WE}$$

entzogen werden, von der ein möglichst hoher Betrag in mechanische Arbeit umgewandelt werden soll. Hierzu mögen als Kühlkörper $K_2 = 100$ kg Wasser von der Anfangstemperatur $T_2'' = 283^0$ ($\tau_2'' = +10^0$) verfügbar sein.

Alsdann ergibt sich aus Gl. (3) unseres Idealvorgangs mit $c_2 = 1$

$$20 \cdot 0{,}24 \cdot \lg n \frac{1850}{288} = 100 \cdot \lg n \frac{T_2'}{283}$$

für die Ablauftemperatur dieses Wassers

$$T_2' = 309{,}43 \text{ (oder } \tau_2' = 36{,}43^0\text{)},$$

und damit für die Wärmeentziehung

$$Q_2 = K_2 c_2 (T_2' - T_2'') = 2\,643 \text{ WE},$$

so dafs aus dem Prozefs ein Arbeitsgewinn von

$$A L = Q_1 - Q_2 = 4\,857 \text{ WE},$$

oder ein Verwandlungswert von

$$\frac{AL}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 0{,}65$$

resultiert. Mit unseren 20 kg Heizgasen bzw. 1 kg Kohle erzielen wir demnach

$$N = \frac{4857}{637} = 7{,}62 \text{ PS},$$

ein von wirklichen Maschinen weitaus nicht erreichter Wert.

Als zweites Beispiel betrachten wir den Kreisprozefs in einer Kühlmaschine, welche eine Salzlösungsmenge K_1 mit der spezifischen Wärme $c_1 = 0{,}9$ der Temperatur $T_1' = 271^0$ ($\tau_1' = -2^0$ C) auf $T_1'' = 268^0$ ($\tau_1'' = -5^0$ C) abzukühlen hat, während ihr wieder Kühlwasser von der Anfangstemperatur $T_2'' = 283^0$ ($\tau_2'' = +10^0$ C) in solcher Menge K_2 zur Verfügung steht, dafs es mit $T_2' = 293^0$ ($\tau_2' = +20^0$) ablaufen kann. Alsdann ergibt unsere Gl. (3) das Verhältnis der Kühlwassermenge zur Solemenge, nämlich mit $c_2 = 1$

$$\frac{K_2}{K_1} = c_1 \frac{\lg n\, 271 - \lg n\, 268}{\lg n\, 293 - \lg n\, 283} = 0{,}288$$

und daraus der theoretische Arbeitsaufwand im Verhältnis zur Kälteleistung Q_1

$$\frac{AL}{Q_1} = \frac{Q_2}{Q_1} - 1 = \frac{K_2}{K_1} \frac{1}{c_1} \frac{T_2' - T_2''}{T_1' - T_1''} - 1 = \frac{0{,}288}{0{,}9} \cdot \frac{10}{3} - 1$$

oder

$$\frac{AL}{Q_1} = 0{,}067.$$

Man würde also mit 1 PS d. h. mit 637 WE Arbeitsaufwand pro Stunde unter den obigen Bedingungen eine Kälteleistung von

$$Q_1 = \frac{637}{0{,}067} = 9\,550 \text{ WE}$$

erzielen.

Denken wir uns schliefslich die Arbeit von dem oben berechneten Motor ohne jeden Zwischenverlust bestritten, so würde man mit 1 kg Kohlen erst 7,62 PS gewinnen und mit diesem eine Kälteleistung von

$$7{,}62 \cdot 9\,550 = 72\,850 \text{ WE}$$

erreichen können. Aus diesem Beispiel erkennt man deutlich, dafs dieser Wärmeübergang von der nieder temperierten Salzlösung an das Kühlwasser kompensiert wird durch den umkehrbaren Wärmeübergang von den Heizgasen an eine andere Wassermenge.

§ 17. Änderungen des Aggregatzustandes.

Schmelzwärme und Verdampfungswärme. Schmelzdruck-, Dampfspannungs- und Sublimationsdruckkurve. Kritische Punkte und Verzweigungspunkt. Koexistenz verschiedener Aggregatzustände, Mischungsverhältnis. Grenzkurven und Sättigungsgebiet. Experimentelle Bestimmung der spezifischen Volumina.

Schon am Schlufs des § 3 haben wir gesehen, dafs die Körper in der Natur im allgemeinen in drei verschiedene Formen oder **Aggregatzuständen** vorkommen, und dafs der Übergang aus einem derartigen Zustand in den anderen mit beträchtlichen Wärmeerscheinungen verbunden ist. Um dieses Verhalten zu studieren, gehen wir von einem Körper im festen Aggregatzustande aus, der eine Anfangstemperatur T_0 haben möge, und führen ihm bei dem konstanten Drucke p Wärme zu. Die hierdurch hervorgerufene Temperaturerhöhung können wir nun am bequemsten in einem **Druck-Temperaturdiagramm** Fig. 60 verfolgen, und finden so, dafs nach dem Erreichen einer Tem-

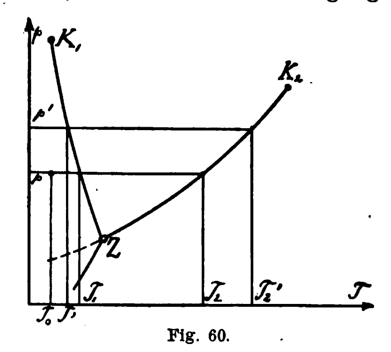


Fig. 60.

peratur T_1 der Körper zu schmelzen beginnt. Trotzdem dieser Vorgang eine ganz erhebliche Wärmemenge, die wir auf die Gewichtseinheit des Körpers bezogen als dessen Schmelzwärme bezeichnen, absorbiert, ändert sich die Temperatur hierbei nicht, bis die Gesamtmasse des Körpers vollständig in den flüssigen Aggregatzustand übergegangen ist. Erst dann steigt die Temperatur der nunmehr homogenen Flüssigkeit weiter bis T_2, wo die Verdampfung beginnt und bleibt wieder bis zu deren Vollendung konstant, wobei die Verdampfungswärme vom Körper aufgenommen wird. In unserem Diagramm entsprechen dem Schmelzprozefs und der Verdampfung wegen der dabei gleichbleibenden Temperaturen die Punkte $p\,T_1$ bzw. $p\,T_2$, während die der Abszissenachse parallele Linie konstanten Druckes direkt die Temperaturzunahme vor und nach dem Schmelzen bzw. vor und nach der vollendeten Verdampfung angibt. Wiederholen wir den ganzen Vorgang unter einem anderen und zwar höheren Drucke p' so ändert sich am allgemeinen Verhalten des Körpers nichts, als dafs wir andere Punkte $p'\,T_1'$ bzw. $p'\,T_2'$ für die beiden Aggregatzustandsänderungen erhalten, woraus zunächst hervorgeht, dafs zwischen den hierbei herrschenden Temperaturen und dem Drucke bestimmte Beziehungen bestehen müssen. Diese Beziehungen nun ergeben sich sofort durch die Verbindung aller auf diese Weise gefundenen Punkte $p\,T_1$ bzw. $p\,T_2$ unter sich, wodurch wir offenbar zwei Kurven erhalten, welche den festen, flüssigen und dampfförmigen Aggregatzustand in unserem Diagramm voneinander abschliefsen und darum auch als Schmelzdruck- und Dampfdruck- oder Dampfspannungskurve bezeichnet werden.

Setzt man diese beiden Kurven nach oben hin fort, so gelangt man schliefslich zu zwei Punkten K_1 und K_2, bei denen der Übergang vom festen in den flüssigen Zustand bzw. von diesem in den gasförmigen stetig durch die ganze Masse hindurch erfolgt, ohne dafs erst zwei verschiedene Zustandsformen gleichzeitig nebeneinander bestehen. Es heifst dies z. B. für den Punkt K_1 nichts anderes als dafs der feste Körper bei der Annäherung an diesem Punkt durch den hohen Druck immer plastischer, die Flüssigkeit dagegen immer zäher wird, bis schliefslich in K_1 selbst kein Unterschied mehr zwischen ihnen besteht. Damit aber verlieren auch die beiden Spannungskurven

oberhalb der Punkte K_1 und K_2 als Grenzen zwischen verschiedenen Aggregatzuständen ihren Sinn, bzw. diese Kurven finden in den Punkten K_1 und K_2 ihr Ende. Man bezeichnet diese Punkte nach dem Vorgange von Andrews, der zuerst den stetigen Übergang der Flüssigkeit in die Dampfform oberhalb K_2 nachwies, als kritische Punkte des Körpers, und spricht demgemäfs auch von kritischen Drucken und kritischen Temperaturen. Setzen wir dagegen die beiden Spannungskurven nach unten hin fort, d. h. wiederholen wir den anfangs geschilderten Vorgang bei immer niederen Drucken, so gelangen wir schliefslich zu einem Punkt Z, unterhalb dessen der Körper als Flüssigkeit nicht mehr bestehen kann, so dafs er aus dem festen Zustande bei Wärmezufuhr unmittelbar in den dampfförmigen übergeht. Einen derartigen Vorgang bezeichnet man aber als eine Sublimation, so dafs sich an unsere beiden Spannungskurven die Sublimationsdruckkurve als Grenze zwischen dem festen und gasförmigen Aggregatzustand im Druck-Temperaturdiagramm am Verzweigungspunkte Z anschliefst. Der Verlauf dieser Kurve ist übrigens erst für wenige Körper und auch für diese nur auf eine kurze Strecke hinreichend genau festgelegt; da man sich aber auf Grund der kinetischen Auffassung der Wärme als Atomenergie bei festen Körpern und Molekularenergie von Gasen beide Zustandsformen beim absoluten Nullpunkt bzw. beim Drucke $p = 0$ ineinander übergehend, also jedenfalls bis dahin gesondert nebeneinander denken kann, so scheint die Sublimationsdruckkurve nach diesem Punkte hin zu verlaufen.

Die Abgrenzung der Aggregatzustände durch die Spannungskurven in unserem Druck-Temperaturdiagramm schliefst indessen nicht die Existenz eines Zustandes im Gebiete des andern vollkommen aus. So hat man z. B. für Wasser die Dampfspannungskurve auch unterhalb des Verzweigungspunktes, der bei ca. $+0{,}0079^{0}$ C und $p = 4{,}6$ mm Hg liegt, beobachtet und gefunden, dafs sie als stetige Fortsetzung des Teiles ZK_2 über der Sublimationskurve bleibt. Dieser in Fig. 60 punktiert angedeutete Verlauf der Dampfspannungskurve der »unterkühlten« Flüssigkeiten scheint jedoch nicht stabilen Zuständen des Körpers zuzugehören, da z. B. das unterkühlte Wasser bei der geringsten Störung in seiner Gesamtmasse erstarrt. Ganz ebenso gelingt es,

gelegentlich eine Flüssigkeit auf eine höhere Temperatur, als sie dem Dampfdrucke entspricht, ohne Verdampfung zu erhitzen, d. h. in einen labilen Zustand überzuführen, den sie infolge einer minimalen Störung sofort aufgibt, um in den entsprechenden stabilen überzugehen.

Angesichts der nur sehr unvollkommenen experimentellen Unterlagen für das Studium dieser zweifellos merkwürdigen Vorgänge können wir uns mit denselben um so weniger an dieser Stelle weiter befassen, als sie technisch fast ganz bedeutungslos sind. Für die Erkenntnis der uns vor allem interessierenden stabilen Gleichgewichtszustände reicht übrigens das bisher benützte Druck-Temperaturdiagramm nicht vollständig aus, da es z. B. keine Auskunft darüber gibt, wie viel von einem Körper auf einer der Spannungskurven in einem oder dem andern Aggregatzustande sich befindet. Dafs beide Bestandteile in jedem Verhältnis miteinander im stabilen Gleichgewichte stehen, ergibt sich dagegen sofort aus der Überlegung, dafs die Umwandlung des einen in den andern nur durch äufsere Wärmezufuhr unter Aufrechterhaltung des Druckes erfolgt, also jederzeit unterbrochen und wieder aufgenommen werden kann. Die Umwandlung selbst geht durchaus stetig und der Wärmezufuhr proportional vor sich; aufserdem ist sie vollkommen umkehrbar. Wir haben es also in jedem Augenblicke einer derartigen Aggregatzustandsänderung mit eindeutig bestimmten Zuständen zu tun, was aus unserem pT-Diagramm nicht ohne weiteres zu ersehen ist.

Aus diesem Grunde wollen wir die hier geschilderten Verhältnisse noch einmal im Druck-Volumen- oder Arbeitsdiagramm (Fig. 61), und zwar an dem physikalisch und technisch gleich wichtigen Wasser verfolgen. Wir erwärmen zunächst die Gewichtseinheit Eis von einer beliebigen Anfangstemperatur T_0, der ein bestimmtes spezifisches Volumen v_0 bei atmosphärischem Drucke p_0 entspricht, unter diesem Drucke auf $T_1 = 273$ oder 0^0 C. Dabei wird das spezifische Volumen sich ausdehnen auf

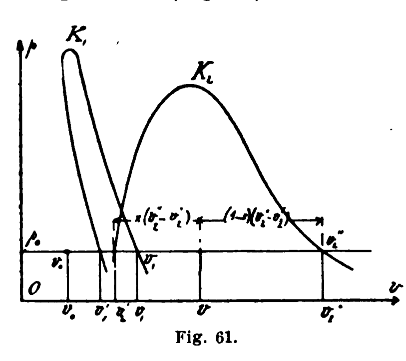


Fig. 61.

$v_1 = 1{,}09$ l/kg. Bringen wir darauf das Eis zum Schmelzen, wozu wir pro 1 kg ungefähr $s = 79$ WE unter Atmosphärendruck benötigen, so erhalten wir Wasser von gleicher Temperatur und einem spezifischen Volumen von $v_1' = 1 < v_1$. Die Aggregatzustandsänderung ist also in diesem Falle mit einer Zusammenziehung verbunden, welche auch durch weitere Erwärmung der Flüssigkeit bei demselben Drucke nicht wieder ausgeglichen wird, da bei $T_2 = 373^0$ oder $+100^0$ C, also dem Siedepunkte des Wassers, dessen spezifisches Volumen erst auf $v_2 = 1{,}04$ l/kg angewachsen ist.

Bei dieser Temperatur beginnt die Verdampfung, welche für 1 kg unter Atmosphärendruck eine Wärmezufuhr von $r = 537$ WE erfordert und einen Volumenzuwachs auf $v_2'' = 1650$ l/kg zur Folge hat. Erst nachdem alles Wasser in Dampfform übergegangen, der Körper in diesem Aggregatzustande also wieder homogen geworden ist, tritt bei weiterer Erwärmung eine Temperaturerhöhung ein, welche, verbunden mit der Ausdehnung, um so regelmäſsiger verläuft, je weiter man sich von dem Volumen v_2'' entfernt. In diesem Zustande unmittelbar nach der Verdampfung des letzten Flüssigkeitselementes, bezeichnen wir den Dampf als trocken gesättigt, während er bei weiterer Erwärmung überhitzt wird und immer mehr die Eigenschaften der vollkommenen Gase annimmt. Vor der trockenen Sättigung haben wir es mit einem Gemisch von Flüssigkeit und Dampf zu tun, dessen gegenseitiges Mischungsverhältnis offenbar das Gesamtvolumen bestimmt bzw. durch dieses gegeben ist. Es liegt dies einfach daran, daſs sowohl der Dampfgehalt, den wir pro Gewichtseinheit mit x bezeichnen, als auch die restierende Flüssigkeit $1 - x$ ihre spezifischen Volumina während der Verdampfung, die ja bei konstantem Druck und konstanter Temperatur erfolgt, nicht ändern. Daher hat man für das spezifische Volumen des auch als nasser Dampf bezeichneten Gemisches mit x kg Dampfgehalt

$$v_x = x v_2'' + (1 - x) v_2' = v_2' + x (v_2'' - v_2') \quad . \quad . \quad (1)$$

Eine ganz gleiche Formel

$$v_y = y v_1' + (1 - y) v_1 = v_1 + y (v_1' - v_1) \quad . \quad . \quad (1a)$$

gilt natürlich auch für die Mischung von y kg Wasser und $(1 - y)$ kg Eis beim Schmelzen. Für die Gültigkeit der Formel (1)

ist es gleichgültig, ob die Mischung der beiden Bestandteile in verschiedenen Aggregatzuständen etwa eine homogene, auf alle Volumelemente sich gleichzeitig erstreckende ist oder ob darunter nur ein Nebeneinanderexistieren zu verstehen ist, wenn nur der Druck bzw. die Temperatur in allen Volumelementen dieselben und zwar die nach der Spannungskurve Fig. 60 zusammengehörigen Werte besitzen. Wäre dies nicht der Fall, so würde zwischen beiden Bestandteilen auch ohne äufsere Wärmezufuhr ein Wärmeaustausch eintreten und das thermische Gleichgewicht gestört sein.

Aus dieser Betrachtung ergibt sich aber auch weiterhin die zur Bildung des Gemisches von x kg Dampfgehalt aus 1 kg Flüssigkeit notwendige latente Wärme. Dieselbe kann nämlich, da die restierende Flüssigkeit während der Zustandsänderung weder ihren Druck noch ihre Temperatur ändert, nur zur Erhöhung des Dampfgehaltes dienen und beträgt sonach, wenn r die latente Verdampfungswärme von 1 kg bedeutet, für unser Gemisch

$$r_x = x r \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Ebenso hätten wir die Schmelzwärme eines Gemisches aus Wasser und Eis durch einen Wassergehalt von y kg

$$s_y = y s \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2a)$$

Wiederholen wir schliefslich den ganzen Vorgang bei anderen Drucken, so finden wir wohl andere Werte für die Volumina $v_1 v_1' v_2' v_2''$ mit anderen Schmelztemperaturen T_1 und Siedetemperatur T_2, sowie im allgemeinen eine Abnahme der latenten Wärmen r und s mit steigendem Drucke, ohne dafs sich aber an den Betrachtungen, die uns zu den Formeln (1), (1a) und (2), (2a) führten, etwas ändert. Daher gelten diese Formeln für alle Aggregatzustandsänderungen unter beliebigen Pressungen, und zwar, da auch andere Körper sich hierbei wie Wasser verhalten, für beliebige Substanzen.

Ein anschauliches Bild hierüber gewährt uns das Arbeitsdiagramm, wenn wir in demselben die sämtlichen Punkte der zu je einem Aggregatzustand gehörigen spezifischen Volumina für alle Pressungen miteinander verbinden, wie es in Fig. 61 geschehen ist. Auf diese Weise erhalten wir vier sog. Grenzkurven, von denen je zwei in einem kritischen Punkte K_1 bzw. K_2 stetig ineinander übergehen. Bei niederen Drucken kann

es, wie die Figur dem Verhalten des Wasserdampfes entsprechend andeutet, vorkommen, dafs die Grenzkurve v_2' der siedenden Flüssigkeit in das zwischen den Grenzkurven des schmelzenden Festkörpers und der erstarrenden Flüssigkeit eingeschlossene Bereich eindringt, so dafs dort die Angabe des Druckes und Volumens nicht hinreicht, um den Zustand des Körpers eindeutig zu bestimmen. Es gehört vielmehr hierzu noch die Temperaturangabe, durch welche mit Hilfe des pT-Diagramms die endgültige Entscheidung hierüber getroffen werden kann. Die drei Grenzkurven der $v_1 v_1' v_2'$ treffen sich zweifellos nahe der Abzissenachse in einem dem Verzweigungspunkte Z des pT-Diagramm entsprechenden Punktes, ohne dafs es bis jetzt möglich wäre, aus vorhandenen Beobachtungen denselben im Arbeitsdiagramm genau festzulegen. Anderseits nähert sich die Grenzkurve v_2'' des trockenen gesättigten Dampfes asymptotisch der v-Achse, woraus wir erkennen, dafs mit sinkendem Drucke, wie bei vollkommenen Gasen, das spezifische Volumen unbegrenzt zunimmt. Das von dieser Grenzkurve und der mit ihr in K_2 zusammenlaufenden v_2' der siedenden Flüssigkeit eingeschlossene Gebiet werden wir in der Folge kurz als das Sättigungsgebiet bezeichnen, in demselben ist mit der Lage eines Punktes auf einer Linie konstanten Druckes (Fig. 61) bzw. durch das Abstandsverhältnis von den beiden Grenzkurven

$$\frac{v_x - v_2'}{v_2'' - v_x} = \frac{x\,(v_2'' - v_2')}{(1 - x)\,(v_2'' - v_2')} = \frac{x}{1 - x} \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

das Mischungsverhältnis von Dampf und Flüssigkeit gegeben. Da wir auch ebenso das Mischungsverhältnis des festen und flüssigen Bestandteiles eines gerade im Schmelzen bzw. Erstarren begriffenen Körpers zwischen den beiden anderen Grenzkurven bestimmen können, so folgt daraus, dafs der Zustand eines beliebigen Körpers durch die Vereinigung seines pT-Diagramms mit dem pv oder Arbeitsdiagramm auch für den Fall der Koexistenz zweier Aggregatzustände eindeutig bestimmt ist.

Die Verzeichnung der Grenzkurven im Arbeitsdiagramm setzt natürlich die Kenntnis der beiden spezifischen Volumina v'' und v' als Funktionen des Druckes, bzw. unter Zuhilfenahme der Dampfspannungskurve als Temperaturfunktionen voraus. Während nun die Ermittlung der Dampfspannungskurve ledig-

lich die gleichzeitige Ablesung der Temperatur eines Bades, in dem sich ein Gefäfs mit dem zu untersuchenden Körper im Siedezustande und des Druckes an einem an das Gefäfs angeschlossenen Quecksilbermanometer erfordert, bietet die genaue Volumenbestimmung insbesondere des Dampfes erhebliche Schwierigkeiten. Um dieselben wenigstens einigermafsen beurteilen zu können, wollen wir eine der gebräuchlichen Methoden, welche S. Young[1]) angegeben und vielfach zur Dampfdichtebestimmung angewandt hat, hier kurz betrachten. In einem genau kalibrierten Glasgefäfs (Fig. 62) wird eine bestimmte Menge G kg der Flüssigkeit eingeschlossen, durch Erhitzen die Luft ausgetrieben und schliefslich das Gefäfs zugeschmolzen. In einem Bade von ϑ^0 C. nimmt der Inhalt bald dieselbe Temperatur an, worauf die Volumina V' des flüssigen und V'' des dampfförmigen Bestandteiles beobachtet werden. Ist der letztere x kg pro 1 kg der Gesamtmasse, so hat man die beiden Gleichungen

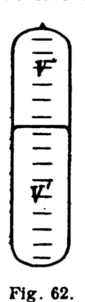


Fig. 62.

$$V' = G(1-x)\,v', \quad \text{und} \quad V'' = G x v'' \quad . \quad . \quad . \quad (4),$$

woraus durch Eliminination von x

$$\frac{V'}{G} = \left(1 - \frac{V''}{G v''}\right) v' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

sich ergibt. Benutzt man nun bei einer und derselben Temperatur, welcher naturgemäfs dieselben Werte von v' und v'' entsprechen müssen, zwei verschiedene Gefäfse mit G_1 und G_2 kg Inhalt, so beobachtet man die Volumina V_1' V_1'' im ersten und V_2' V_2'' im zweiten und kann dann aus den beiden Formeln

$$\frac{V_1'}{G_1} = \left(1 - \frac{V_1''}{G_1 v''}\right) v'$$

$$\frac{V_2'}{G_2} = \left(1 - \frac{V_2''}{G_2 v''}\right) v'$$

die gesuchten Volumina v' und v'' berechnen. Es ergibt sich so

---

[1]) Journal of the Chem. Society of London, 1891.

$$\left.\begin{aligned} v' &= \frac{V_1'' V_2' - V_1' V_2''}{V_1'' G_2 - V_2'' G_1} \\ v'' &= \frac{V_1' V_2'' - V_2' V_1''}{V_1' G_2 - V_2' G_1} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (6)$$

Der Mangel dieser, wie aller verwandter Methoden besteht nun darin, dafs man niemals vor Niederschlägen an den Wandungen des Dampfvolumens sicher ist, wodurch man dann die in demselben enthaltene Menge unterschätzt und stets zu kleine Werte von v'' und zu grofse von v' erhält. Da die der Beobachtung sich entziehenden Niederschläge wahrscheinlich bei allen Temperaturen angenähert gleichbleiben, die Dampfdichte dagegen mit der Temperatur erheblich steigt, so ist zu erwarten, dafs der Fehler hierbei abnimmt, was auch durch Parallelbeobachtungen von einer gröfseren Zahl von Mefsgefäfsen bestätigt wurde.

§ 18. Energie und Entropie nasser Dämpfe.

Die Flüssigkeitswärme und spezifische Wärme der inneren Grenzkurve. Innere, äufsere und gesamte Verdampfungswärme. Gleichungen von Clausius und Clapeyron. Anwendung auf dem Schmelz- und Sublimationsvorgang. Energie- und Entropieänderung beim Verdampfen.

Von den im letzten Paragraphen erwähnten beiden Aggregatzustandsänderungen ist nun die Verdampfung bzw. der umgekehrte Vorgang der Kondensation oder Verflüssigung bei weitem der wichtigste. Wir wollen uns daher zunächst mit diesem eingehender beschäftigen, wobei uns der Umstand sehr zustatten kommt, dafs hierüber an einigen Körpern sehr zuverlässige und umfassende Experimentaluntersuchungen vorliegen, welche nicht nur die Prüfung theoretisch erhaltener Resultate, sondern auch eine weitgehende Verwendung derselben für technische Zwecke ermöglichen. Auf den Schmelz- bzw. Erstarrungsvorgang werden wir dabei nur insoweit zurückgreifen, als derselbe Analogien mit der Verdampfung bzw. Kondensation aufweist.

Bei unseren Betrachtungen gehen wir von der Dampfspannungskurve im pT-Diagramm aus, die durch zahlreiche Versuche, von denen man die meisten dem Franzosen Regnault verdankt, empirisch für eine Anzahl von Körpern

festgelegt ist. Eine analytische Formulierung des Verlaufes dieser Kurve setzt, wie wir gleich hier bemerken wollen, die Kenntnis der Zustandsgleichung des Körpers innerhalb eines Bereiches voraus, welches das Sättigungsgebiet umfaſst. Wie unvollkommen wir aber gerade nach dieser Richtung orientiert sind, und welche Schwierigkeiten und Widersprüche mit anderweitigen Erfahrungsmitteln sich aus der Verwendung empirischer Zustandsgleichungen ergeben, werden wir noch eingehend festzustellen haben und müssen uns daher vorläufig mit der aus Beobachtungen punktweise ermittelten Dampfspannungskurve begnügen. Ganz dasselbe gilt auch für die Grenzkurve, deren für viele Körper gut bekannter Verlauf im Arbeitsdiagramm sich bis jetzt noch nicht durch einen geschlossenen Ausdruck analytisch wiedergeben läſst, so daſs man auch hier auf graphische oder tabellarische Darstellungen angewiesen ist. Die beiden im kritischen Punkte K zusammenlaufenden Äste dieser Kurve, deren einer der gerade siedenden Flüssigkeit angehört, während der andere den trocken gesättigten Dampf bestimmt, wollen wir in der Folge kurz als innere und äuſsere Grenzkurve bezeichnen und allen den ersteren eigentümlichen Gröſsen den Index $'$, denen der zweiten dagegen den Index $''$ erteilen. Die bei gleichem Drucke p beiden gemeinsame Temperatur sei absolut genommen Θ, und in Zentigraden der Celsiusskala ϑ, während die absoluten Temperaturen auſserhalb der Grenzkurve für einen und denselben Druck mit T' bzw. T'' bezeichnet werden mögen, je nachdem sie Punkten des Flüssigkeits- bzw. des Überhitzungsgebietes zugehören.

Nunmehr denken wir uns den zu untersuchenden Körper in flüssiger Form bei 0^0 C gegeben und ändern den Druck solange, bis die Flüssigkeit bei dieser Temperatur zu sieden beginnt. In diesem Zustande habe der Körper die Energie U_0' und die Entropie S_0', beides Gröſsen, welche bis auf willkürliche Konstante durch den Druck p_0 und das spezifische Volumen v_0' eindeutig bestimmt sind. Erwärmen wir die Flüssigkeit unter gleichzeitiger Drucksteigerung bis p so, daſs sie immer gerade im Siedezustande verharrt, ohne doch Dampf zu entwickeln, so wird ihre Zustandsänderung sich auf der inneren Grenzkurve abspielen und wir erhalten für die Wärmezufuhr pro 1 kg

$$q = A\,(U' - U'_0) + A \int_{p_0}^{p} p\,dv' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Diese Wärmemenge, welche nötig ist, um die Temperatur der Gewichtseinheit der Flüssigkeit auf der inneren Grenzkurve von $\Theta_0 = 273^0$ auf Θ zu erhöhen, wollen wir nach dem Vorgange von Zeuner als die Flüssigkeitswärme bezeichnen. Dieselbe mufs, da sowohl der Druck, wie auch das spezifische Volumen auf der Grenzkurve und mit diesem der Energieinhalt U' durch die momentane Siedetemperatur Θ gegeben sind, eine reine Temperaturfunktion sein, für die man auch unter Einführung der spezifischen Wärme c' der inneren Grenzkurve

$$dq = c'\,d\Theta \quad \text{oder} \quad q = \int_{\Theta_0}^{\Theta} c'\,d\Theta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

schreiben darf, worin natürlich c' wieder eine reine Temperaturfunktion ist. Es läfst sich nun leicht übersehen, in welcher Weise diese neue spezifische Wärme mit den entsprechenden Gröfsen für konstanten Druck c_p' und konstantes Volumen c_v' der Flüssigkeit auf der Grenzkurve zusammenhängt. Zu diesem Zwecke denken wir uns im Arbeitsdiagramm Fig. 63 die bei Θ siedende Flüssigkeit einmal bei konstantem Volumen auf $\Theta + dT'$ erwärmt, wobei der Druck auf $p + dp$ steigt und die Flüssigkeit aus dem Sättigungsgebiet heraustritt. Die hierzu nötige Wärmemenge ist pro 1 kg $c_v'\,dT'$. Alsdann bringen wir sie durch Erwärmung bei konstantem Druck wieder in die Grenzkurve zurück, wo entsprechend dem Drucke $p + dp$ die Temperatur $\Theta + d\Theta$ herrscht, so dafs eine Wärmemenge von $c_p'\,(d\Theta - dT')$ zuzuführen ist. Entziehen wir ihr schliefslich, auf der Grenzkurve herabsteigend, die Flüssigkeitswärme dq, so haben wir einen unendlich kleinen Kreisprozefs durchlaufen, bei dem die gewon-

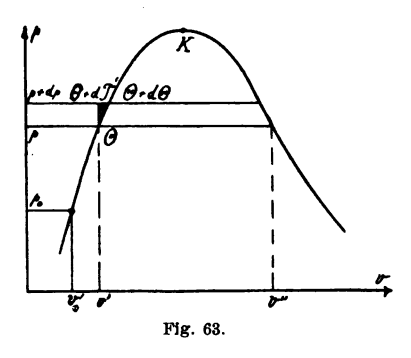


Fig. 63.



nene Arbeit im Betrage von $\frac{1}{2}\,dp\,dv'$ als Differential zweiter Ordnung gegen die Wärmeelemente erster Ordnung vernachlässigt werden kann. Somit besteht die Gleichung

$$c_v'\,dT' + c_p'\,(d\Theta - dT') = c'\,d\Theta,$$

in welcher für die Temperaturerhöhung dT' bei konstantem Volumen

$$dT' = \left(\frac{\partial T'}{\partial p}\right)_v dp$$

zu setzen ist, so dafs wir auch schreiben dürfen

$$(c_p' - c')\frac{d\Theta}{dp} = (c_p' - c_v')\left(\frac{\partial T'}{\partial p}\right)_v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Von den beiden Differentialquotienten $\frac{d\Theta}{dp}$ und $\left(\frac{\partial T'}{\partial p}\right)_v$ ist der erste der Dampfspannungskurve im pT-Diagramm zu entnehmen, während $\left(\frac{\partial T'}{\partial p}\right)_v$ aus der Zustandsgleichung folgt. Für Drücke weit unterhalb des kritischen p_k, und reine Flüssigkeiten darf man dieser mit hinreichender Genauigkeit die Form

$$v' = v_0'\left\{1 + \alpha\tau' + \delta\tau'^2\right\}\left\{1 - \beta\,(p - p_0)\right\},$$

oder auch wegen der Kleinheit der Volumänderungen

$$v'\left\{1 + \beta(p - p_0)\right\} = v_0'\left\{1 + \alpha\tau' + \delta\tau'^2\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Hierin bedeutet $(\alpha + \delta\tau')$ den Ausdehnungskoeffizienten, β die kubische Kompressibilität der Flüssigkeit, p_0 den Atmosphärendruck und τ' die Temperatur gemessen vom Nullpunkt der Celsiusskala. Aus (4) folgt aber sofort

$$\left(\frac{\partial T'}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial \tau'}{\partial p}\right)_v = \frac{v'\beta}{v_0'(\alpha + 2\delta\tau')} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4a)$$

Beispielsweise hat man für Wasser nach Beobachtungen von Hirn und Amagat

$$\alpha = 0{,}00009\,, \quad \delta = 0{,}000003\,, \quad \beta = 0{,}00004,$$

wenn p in Atmosphären gemessen wird. Alsdann ergibt sich für den Siedepunkt des Wassers

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = 0{,}058.$$

Anderseits folgt für diesen Punkt aus der Spannungskurve nach Regnault

$$\frac{d\Theta}{dp} = 28,$$

so dafs wir für siedendes Wasser unter Atmosphärendruck nach Gl. (3)

$$(c_p' - c') = \frac{0{,}058}{28} (c_p' - c_v') = 0{,}002\,(c_p' - c_v')$$

erhalten.

Da nun für Flüssigkeiten mit geringer Volumänderung die Differenz $c_p' - c_v'$ ohnehin nur sehr klein sein kann, so gilt dies unter den vorstehenden Bedingungen in noch viel höherem Mafse von $c_p' - c'$, so dafs wir in genügendem Abstande vom kritischen Punkte unbedenklich $c_p' = c'$ setzen und für die Flüssigkeitswärme angenähert an Stelle von (2)

$$dq = c_p'\, d\Theta \quad \text{oder} \quad q = \int_{\Theta_0}^{\Theta} c_p'\, d\Theta \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (2a)$$

schreiben dürfen. Die praktische Bedeutung dieser Näherungsformeln liegt in der verhältnismäfsigen Leichtigkeit der direkten Bestimmung der spezifischen Wärme c_p, während die Ermittlung von c' wie diejenige anderer spezifischen Wärmen nur auf indirektem Wege möglich ist.

Haben wir nun die Flüssigkeit im Siedezustande bei der absoluten Temperatur Θ, welche nach der Dampfspannungskurve in pT-Diagramm dem Drucke p entspricht, so wird jede weitere Wärmezufuhr bei konstantem Drucke eine Verdampfung zur Folge haben, so zwar, dafs unter U'' die Energie der Gewichtseinheit trocken gesättigten Dampfes vom Volumen v'' verstanden, die latente oder Verdampfungswärme sich zu

$$r = A\,(U'' - U') + Ap\,(v'' - v') \quad . \; . \; . \; . \quad (5)$$

ergibt. Da auch bei diesem Vorgange durch die Temperatur Θ sowohl der Druck p als auch die Volumina v' und v'' gegeben sind, so gilt dies ebenso von den Energiegröfsen U' und U'', und daraus folgt in Übereinstimmung mit der Erfahrung, dafs auch die Verdampfungswärme r eine reine Temperaturfunktion sein mufs.

Während nun für die Flüssigkeitswärme q infolge der minimalen Volumänderungen die dem zweiten Gliede der linken

Seite von Gl. (1) entsprechende äufsere Arbeit nur eine untergeordnete Rolle spielt, nimmt dieselbe beim Verdampfungsprozefs sehr beträchtliche Werte an. Es erscheint deshalb sehr zweckmäfsig, mit Zeuner für die um diesen Betrag verminderte Verdampfungswärme, welche nach der kinetischen Auffassung das Äquivalent der Disgregationsarbeit der Flüssigkeitsmoleküle darstellt, eine besondere Bezeichnung einzuführen und diese neue Gröfse

$$\varrho = r - Ap\,(v'' - v') = A\,(U'' - U') \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

die innere Verdampfungswärme im Gegensatze zu der äufseren Verdampfungswärme $Ap(v'' - v')$ und der gesamten Verdampfungswärme r zu nennen.

Die zur vollständigen Umwandlung unserer Flüssigkeit von Θ_0 oder $0^0\,C$ in gesättigtem Dampf von Θ nötige Wärmezufuhr ergibt sich demnach durch Addition von (1) und (5) pro 1 kg zu

$$\lambda = q + r = q + \varrho + Ap\,(v'' - v') \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

und soll in der Folge als Gesamtwärme des trocken gesättigten Dampfes bezeichnet werden. Sie ist natürlich ebenso wie ihre Bestandteile q, r, bzw. ϱ und $Ap(v'' - v')$ eine reine Funktion der Sättigungstemperatur Θ. Die Einführung der Gesamtwärme und ihre Bestimmung für eine grofse Zahl von Stoffen in weiten Temperaturintervallen ist eines der gröfsten Verdienste des Franzosen Regnault, welcher dadurch zugleich der Begründer der rationellen Theorie der gesättigten Dämpfe geworden ist.

Nachdem wir so durch Zufuhr der Gesamtwärme λ die Gewichtseinheit unserer Flüssigkeit in trocken gesättigten Dampf verwandelt haben, bleibt uns nur noch die Bestimmung derjenigen Wärmemenge übrig, mit welcher der Körper auch bei Veränderung des Druckes und der Temperatur im trocken gesättigten Zustande erhalten, oder mit anderen Worten eine Zustandsänderung auf der äufseren Grenzkurve durchlaufen kann. Da der Verlauf dieser Kurve im Arbeitsdiagramm als bekannt vorausgesetzt wird, so ist damit auch die äufsere Arbeitsleistung bei einer solchen Zustandsänderung durch die anfängliche und schliefsliche Temperatur bestimmt und unsere Aufgabe läuft im wesentlichen auf die Ermittlung der spezifischen Wärme c'' der äufseren Grenzkurve hinaus.

Zu diesem Zwecke lassen wir den Körper von einem Anfangszustande A (Fig. 64), in dem er beim Drucke p gerade die Siedetemperatur Θ besitzt, aber noch vollkommen flüssig ist, ausgehend einen Kreisprozefs durchlaufen, indem wir ihn zunächst durch Zufuhr der Wärmemenge $c' d\Theta$ auf der inneren Grenzkurve erwärmen, wodurch er in den Zustand A' entsprechend dem Drucke $p + dp$ und der Siedetemperatur $\Theta + d\Theta$ übergeht. Führen wir ihm dann bei diesem Drucke die demselben entsprechende latente Wärme $r + dr$ zu, so verdampft er vollständig unter Arbeitsleistung und gelangt in den Zustand B'. Nunmehr entziehen wir ihm, ohne die äufsere Grenzkurve zu verlassen, das Wärmeelement $c'' d\Theta$, wonach er wieder die anfängliche Temperatur Θ und den zugehörigen Druck p besitzt. Um ihn schliefslich in den ursprünglichen Flüssigkeitszustand zurückzubringen, brauchen wir dann nur noch die der Temperatur Θ entsprechende Verdampfungswärme r zu entziehen. Das Ergebnis aller dieser Zustandsänderungen ist dann offenbar ein Arbeitsgewinn, dessen Äquivalent sich aus der Differenz der äufseren latenten Wärme bei den Temperaturen Θ und $\Theta + d\Theta$ zu $A(v'' - v') dp$ ergibt, so dafs wir nach der Energiegleichung auch haben

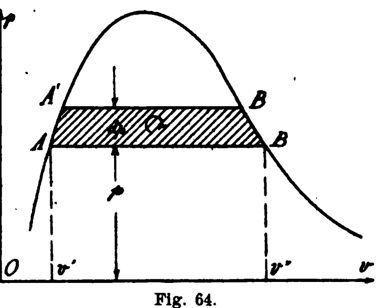


Fig. 64.

$$c' d\Theta + r + dr - c'' d\Theta - r = A(v'' - v') dp$$

oder kürzer

$$c'' = c' + \frac{dr}{d\Theta} - A(v'' - v') \frac{dp}{d\Theta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Da nun $c' d\Theta = dq$ und $q + r = \lambda$ war, so dürfen wir auch hierfür schreiben

$$c'' = \frac{d\lambda}{d\Theta} - A(v'' - v') \frac{dp}{d\Theta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8a)$$

Nach diesen von Clausius zuerst angegebenen Formeln ist also die spezifische Wärme c'' des trocken gesättigten Dampfes durch die uns schon bekannten Temperaturfunktionen

bestimmt. Ihr Vorzeichen hängt, da die Volumsdifferenz $v''-v'$ stets positiv ist, wesentlich von der Veränderlichkeit der Gesamtwärme und des Druckes mit der Sättigungstemperatur ab. Wir werden später sehen, dafs die letztere Veränderlichkeit für die meisten praktisch wichtigen Dämpfe überwiegt, so dafs für dieselben c'' negativ wird.

Durch eine geringe Modifikation des eben betrachteten Kreisprozesses gelingt es weiterhin, eine Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und den andern Variabelen abzuleiten, welche für die Theorie der Dämpfe wohl die gröfste Bedeutung besitzt. Legen wir nämlich durch die beiden Schnittpunkte A und B einer Isobare mit den Grenzkurven im Arbeitsdiagramm Fig. 65 Adiabaten, so schneiden dieselben eine benachbarte Isobare in den Punkten C und D. Der zwischen den vier Punkten $ABDC$ eingeschlossene Prozefs ist aber, da innerhalb des Sättigungsgebietes der Druck sich nur mit der Temperatur ändert, die Isobaren also gleichzeitig Isothermen darstellen, ein elementarer Carnotscher Kreislauf, dessen Verwandlungswert sofort durch das Verhältnis $d\Theta : \Theta$ gegeben ist. Anderseits ist die bei der isothermen Zustandsänderung von A nach B zugeführte Wärme r, während das Äquivalent der geleisteten Arbeit bis auf unendlich kleine Gröfsen zweiter Ordnung mit $A(v''-v')\,dp$, also dem schon aus dem zuletzt untersuchten Kreislaufe gewonnenen Betrage übereinstimmt. Wir erhalten somit die zuerst von Clapeyron (1834) angegebene Gleichung

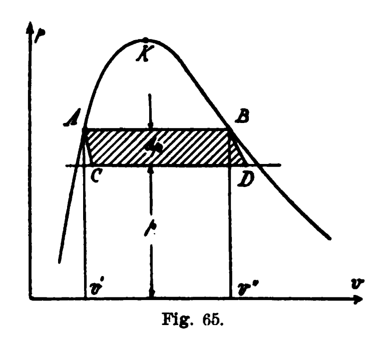


Fig. 65.

$$\frac{A(v''-v')\,dp}{r} = \frac{d\Theta}{\Theta}$$

oder

$$r = A\Theta(v''-v')\frac{dp}{d\Theta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Mit dieser Gleichung können wir aber auch sofort an Stelle von (8) schreiben

$$c'' - c' = \frac{dr}{d\Theta} - \frac{r}{\Theta} = \Theta \frac{d}{d\Theta}\left(\frac{r}{\Theta}\right) \quad . \quad . \quad (8\text{b})$$

eine Formel, auf die wir noch zurückkommen werden. Die Clapeyronsche Gl. (9) bietet uns aufserdem die Möglichkeit, aus dem Verlaufe der Dampfspannungskurve im pT-Diagramm sowie aus dem der Grenzkurven im Arbeitsdiagramm die latente Wärme r zu berechnen. Häufig wird indessen der umgekehrte Weg eingeschlagen, da es leichter ist, mit Hilfe der Regnaultschen Versuchsmethoden λ bzw. r zu bestimmen, als das spezifische Volumen v'' der trocken gesättigten Dämpfe, welches man somit bei bekannten r aus (9) berechnen kann. Auf diese Weise sind die Zahlen der bekannten Dampftabellen von Zeuner entstanden, auf die wir später eingehen werden. Nur soviel sei an dieser Stelle bemerkt, dafs man aus Gl. (9) über die Veränderlichkeit von r mit der Temperatur schon aus dem Anblicke des pT-Diagramms und der Grenzkurven im Arbeitsdiagramm Aufschlufs erhält. Mit steigender Temperatur nimmt nämlich augenscheinlich die Differenz $v'' - v'$ im allgemeinen rascher ab, als der Differentialquotient $dp : d\Theta$ zunimmt, so dafs wir eine Abnahme von r mit steigender Temperatur erwarten dürfen. Im kritischen Punkte selbst hat $dp : d\Theta$ noch einen endlichen Wert, während $v'' = v'$ geworden ist, so dafs dort mit dem Aufhören des Unterschiedes zwischen Flüssigkeit und Dampf auch die Verdampfungswärme r verschwindet.

Der Clapeyronschen Gleichung wohnt indessen eine noch viel allgemeinere Bedeutung inne, da sie sich z. B. sofort auch auf den Schmelzprozefs anwenden läfst, der ja, wie wir im vorigen Paragraphen erkannt haben, dem Verdampfungsvorgang vollkommen analog verläuft. Bezeichnen wir die Volumänderung beim Schmelzen des festen Körpers mit Δv, die Schmelzwärme wie früher mit s und die dem Drucke p entsprechende Schmelztemperatur mit $\mathfrak{T}$, so lautet unsere Formel

$$s = A\,\mathfrak{T}\,\frac{dp}{d\mathfrak{T}}\,\Delta v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9\,\text{a})$$

Nun haben wir früher gesehen, dafs z. B. für den Übergang von Eis in Wasser Δv der Kontraktion entsprechend negativ war, während die Schmelzwärme s sich positiv ergab. Daraus folgt aber, dafs auch der Differentialquotient $dp : d\mathfrak{T}$ negativ sein mufs, d. h. dafs die

Schmelzdruckkurve im pT-Diagramm eine Drucksteigerung mit sinkender Temperatur anzeigt (Fig. 60). Mit dem für Wasser und Eis gültigen Werte $\Delta v = 0{,}00100 - 0{,}00109 = -0{,}00009$ cbm/kg und $s \backsim 80$ WE für $\mathfrak{T} = 273^\circ$ folgt in der Tat

$$\frac{d\mathfrak{T}}{dp} = -\frac{273 \cdot 0{,}00009}{424 \cdot 80} = -0{,}00000073^\circ.$$

Hierin ist der Druck in kg/qm zu verstehen, so dafs für eine Atmosphäre d. i. 10 333 kg/qm Drucksteigerung sich eine Schmelzpunkterniedrigung von etwa $0{,}0075^\circ$ in guter Übereinstimmung mit Beobachtungen von W. Thomson (1851) ergibt. Neuerdings ist auch an zahlreichen anderen Stoffen ein derartiges Verhalten festgestellt werden.

Hiernach würde das Eis, welches bei 0° ($\mathfrak{T} = 273^\circ$) unter Atmosphärendruck schmilzt, im absoluten Vakuum schon bei $+0{,}0075^\circ$ zum Schmelzen gebracht werden können. In Wirklichkeit aber gelangen wir damit schon in den Bereich der Sublimation, welche ungefähr bei dieser Temperatur beginnt und der ein Dampfdruck über dem Eise von 4,6 mm $Hg = 0{,}06$ Atm. entspricht. Durch diese Werte ist aber der im letzten Paragraphen erwähnte Verzweigungspunkt Z im pT-Diagramm bestimmt. Unterhalb desselben sublimiert nun das Eis, indem es bei der Temperatur Θ' und dem Druck p' die Sublimationswärme aufnimmt, welche nichts anderes als die Summe aus der Verdampfungswärme r und Schmelzwärme s sein kann. Wir haben somit für den Sublimationsvorgang die Gleichung

$$r + s = A\,\Theta'(v'' - v)\frac{dp'}{d\Theta'} \quad \ldots\ldots \quad (10),$$

wofür wir auch wegen der Kleinheit des Eisvolumens v gegen das Dampfvolumen v'' bei den fraglichen Temperaturen

$$r + s = A\,\Theta v''\frac{dp'}{d\Theta'}$$

angenähert schreiben dürfen. Ganz analog haben wir also auch für die Verdampfung aus der Flüssigkeit mit Vernachlässigung des Flüssigkeitsvolumens v'

$$r = A\,\Theta v''\frac{dp}{d\Theta}.$$

Im Verzweigungspunkte ist nun $p = p'$ und $\Theta = \Theta'$, ohne dafs diese Übereinstimmung sich auf den Differentialquotienten zu erstrecken braucht. Denn wir erhalten durch Subtraktion der beiden letzten Formeln

$$s = A\,\Theta v''\left(\frac{dp'}{d\Theta'} - \frac{dp}{d\Theta}\right) \quad \ldots\ldots \quad (11),$$

woraus man sofort erkennt, dafs im pT-Diagramm (Fig. 60) die Schmelzkurve $p'\Theta'$ im Verzweigungspunkt Z eine gröfsere Neigung gegen die Temperaturachse besitzt als die Dampfdruckkurve $p\Theta$. In der Tat zeigt die nachstehende kleine Tabelle nach Juhlin (1892), dafs der Dampfdruck über Eis bei derselben Temperatur stets tiefer liegt, als derjenige über unterkühltem Wasser.

Tabelle X.

Dampfdruck über Eis und Wasser.

Temperatur in °C	Dampfdruck in mm Hg über Eis	Dampfdruck in mm Hg über Wasser	Differenz
— 13	1,532	1,744	0,212
— 10	1,999	2,197	0,198
— 5	3,068	3,203	0,135
0	4,602	4,618	0,016

Für 0° ist die Differenz schon sehr klein wegen der Nachbarschaft des Verzweigungspunktes. Dasselbe Verhalten wurde von Fischer (1886) konstatiert.

Nach dieser Abschweifung kehren wir zu den gesättigten Dämpfen zurück und bestimmen zunächst die Änderung der Energie U eines Gemisches mit dem Dampfgehalte x in der Gewichtseinheit. Dabei gehen wir von der ersten Hauptgleichung aus, die wir in der Form

$$AdU = dQ - Apdv \quad \ldots\ldots \quad (12)$$

schreiben können, und berechnen die Wärmemenge dQ aus einem Elementarkreisprozefs $ABCD$ im Sättigungsgebiet (Fig. 66), welches die zu untersuchende Zustandsänderung CD enthält. In diesem Kreislauf nehmen wir den Punkt C, dem die spezifische Dampfmenge x bzw. das spezifische Volumen v_x entsprechen möge, zum Ausgang. Der zugehörige Druck sei p, die Temperatur Θ und die latente Wärme r. Nunmehr verflüssigen wir das Gemisch vollständig bei diesem Druck

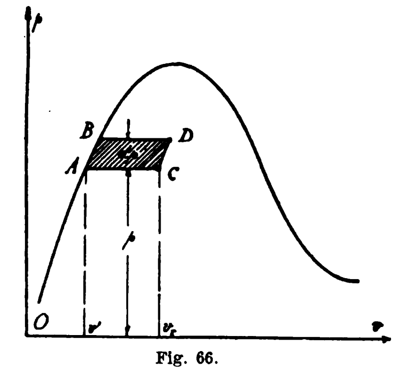


Fig. 66.

durch Entziehung der Wärmemenge xr, so dafs wir bei A die innere Grenzkurve erreichen. Auf dieser steigern wir den Druck um dp und die Temperatur um $d\Theta$ durch Zufuhr des Wärmeelementes $dq = c' d\Theta$ und gelangen so nach B, worauf wir wieder verdampfen, bis die spezifische Dampfmenge $x + dx$ im Punkte D erreicht ist. Hierzu benötigen wir, da auch die latente Wärme entsprechend dem Drucke $p + dp$ auf $r + dr$ steigt, eine Wärmezufuhr von $xr + d\,(xr)$. Gehen wir schliefslich auf umkehrbarem Wege von D nach C unter Entziehung des gesuchten Wärmeelementes dQ, so haben wir durch unseren Kreislauf das Arbeitsäquivalent $A\,(v_x - v')\,dp$ gewonnen, und dürfen mithin schreiben

$$-xr + dq + xr + d\,(xr) - dQ = A\,(v_x - v')\,dp$$

oder

$$dQ = dq + d\,(xr) - A\,(v_x - v')\,dp \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Führen wir diesen Ausdruck in (12) ein und beachten, dafs dort v_x an Stelle von v zu setzen ist, so haben wir auch

$$A\,dU = dq + d\,(xr) - A\,d\,(v_x p) + A\,v'\,dp,$$

oder wegen Gl. (1) des vorigen Paragraphen $v_x = v' + x\,(v'' - v')$

$$A\,dU = dq + d\,(xr) - A\,d\,\{x\,(v'' - v')\,p\} - A\,p\,dv'$$

Sehen wir nunmehr von der aufserordentlich kleinen Veränderlichkeit des spezifischen Flüssigkeitsvolumens v' gänzlich ab, was bei hinreichender Entfernung vom kritischen Punkte immer zulässig ist, so vereinfacht sich die letzte Gleichung in

$$A\,dU = dq + d\,\{xr - A\,x\,(v'' - v')\,p\},$$

oder auch unter Einführung der inneren Verdampfungswärme ϱ nach Gl. (6)

$$A\,dU = dq + d\,(x\varrho) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Gehen wir demnach von einem durch $q_1 x_1 \varrho_1$ gegebenen Anfangszustand aus, so hat sich beim Übergang in den Zustand $q x \varrho$ die Energie des nassen Dampfes um den Betrag

$$U - U_1 = \frac{1}{A}\,(q - q_1 + x\varrho - x_1\varrho_1) \quad . \quad . \quad . \quad (14a)$$

geändert, ein durch seine Einfachheit gewifs überraschendes Ergebnis.

Die vorstehende Betrachtung können wir aber auch zur Gewinnung eines Ausdruckes für die Entropieänderung des nassen

Dampfes benutzen. Zu diesem Zwecke setzen wir zunächst in Gl. (13) mit Hilfe der Formel für das spezifische Volumen

$$v_x - v' = x\,(v'' - v')$$

und erhalten so für die Wärmezufuhr bei einer beliebigen Zustandsänderung

$$dQ = dq + d\,(xr) - Ax\,(v'' - v')\,dp \quad . \quad . \quad (13a)$$

Beachten wir nunmehr, dafs nach der Clapeyronschen Gleichung

$$A\,(v'' - v')\,dp = \frac{r}{\Theta}\,d\Theta$$

war, so wird aus (13a)

$$dQ = dq + d\,(xr) - \frac{xr}{\Theta}\,d\Theta,$$

oder nach Zusammenziehung der letzten beiden Glieder

$$dQ = dq + \Theta\,d\left(\frac{xr}{\Theta}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Diese Differentialgleichung ist nun im Gegensatze zu (14) nicht ohne weiteres integrabel, da das zweite Glied der rechten Seite kein vollständiges Differential darstellt. Diese Schwierigkeit fällt aber sofort weg, wenn wir durch die Temperatur Θ dividieren und

$$\frac{dQ}{\Theta} = \frac{dq}{\Theta} + d\left(\frac{xr}{\Theta}\right)$$

schreiben, worin das erste Glied der rechten Seite jetzt offenbar die Entropieänderung dS' der Flüssigkeit auf der inneren Grenzkurve und die linke Seite die gesamte Entropieänderung dS bedeutet.

Unsere Gleichung lautet somit auch

$$dS = dS' + d\left(\frac{xr}{\Theta}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16),$$

oder nach Integration

$$S - S_1 = S' - S_1' + \frac{xr}{\Theta} - \frac{x_1 r_1}{\Theta_1} \quad . \quad . \quad . \quad (16a),$$

worin der Index 1 einen Anfangszustand andeutet. Soll im Anfang gerade siedende Flüssigkeit vorhanden sein, welche durch Wärmezufuhr bei konstantem Druck in trocken gesättigten

Dampf übergeführt wird, so haben wir $x_1 = 0$, $x = 1$ und $S_1 = S' = S_1'$. Bezeichnen wir dann die Entropie des trocken gesättigten Dampfes für die Temperatur Θ mit S'', so wird aus (16a) für diese Zustandsänderung

$$S'' - S' = \frac{r}{\Theta} \quad \text{. . . . . (16b),}$$

so dafs der Quotient $r : \Theta$ unmittelbar den Entropiezuwachs bei der Verdampfung angibt. Die Differentialgleichung dieser Formel stimmt übrigens mit (8b) überein, da man offenbar

$$c'\,d\Theta = \Theta\,dS'$$
$$c''\,d\Theta = \Theta\,dS''$$

schreiben darf.

Es ist nun üblich, ebenso wie der Flüssigkeitswärme so auch der Entropie der beim Gefrierpunkt des Wassers (0^0 oder $\Theta_0 = 273^0$) gerade siedenden Flüssigkeit willkürlich den Wert Null zuzuschreiben, und dann die Werte von

$$S' = \int_{\Theta_0}^{\Theta} \frac{dq}{\Theta} \quad \text{und} \quad S'' - S' = \frac{r}{\Theta} \quad \text{. . . . (17)}$$

als reine Temperaturfunktionen in die schon erwähnten Dampftabellen neben dem Druck p, der Siedetemperatur Θ, dem Differentialquotienten $dp : d\Theta$ sowie den spezifischen Volumina v' und v'' und der Verdampfungswärme aufzunehmen, wodurch die rechnerische Verfolgung von Zustandsänderungen nasser Dämpfe sehr erleichtert wird. Das Berechnungsverfahren der Tabellenwerte hängt natürlich von den empirisch ermittelten Ausgangsdaten ab, die für die einzelnen Substanzen von den Beobachtern mit Rücksicht auf deren Eigenschaften und die Zuverlässigkeit der Feststellung verschiedenartig gewählt wurden. Hierauf sowie auf die Kontrollen, welche infolge der Beobachtung von Werten, die miteinander durch unsere Formeln sich ergeben, werden wir bei der speziellen Behandlung der einzelnen Dampfarten noch zurückkommen.

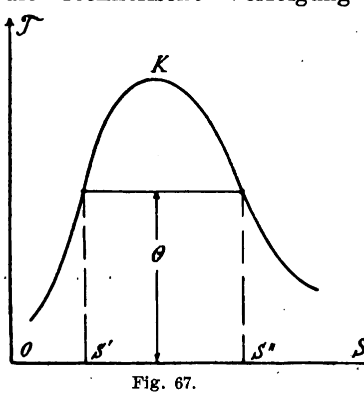


Fig. 67.

Schliefslich sei noch erwähnt, dafs das thermische Verhalten der nassen Dämpfe am bequemsten im Wärmediagramm verfolgt werden kann, dessen Konstruktion bei bekannter Abhängigkeit der beiden Entropien S' und S'' von der Temperatur keine Schwierigkeiten mehr bereitet. Auch in diesem Diagramm erhalten wir, wie Fig. 67 andeutet, zwei Grenzkurven, die wegen des Verschwindens von r im kritischen Punkte zusammenfallen.

§ 19. Die Berechnung von Dampftabellen.

Die gewöhnliche und reduzierte Spannungskurve. Gesamtwärme von Wasserdampf nach Regnault. Unsicherheit der spezifischen Wärme des Wassers. Versuche von Frank über die Verdampfungswärme von Wasser. Battellis Bestimmung des spezifischen Wasserdampfvolumens. Zustandsgleichung von Tumlirz. Tabelle des gesättigten Wasserdampfes.

Die Verwendung der im letzten Abschnitt gewonnenen Beziehungen für die rechnerische Verfolgung beliebiger irgendwie definierter Zustandsänderungen innerhalb des Sättigungsgebietes setzt naturgemäfs die Kenntnis aller mafsgebenden Gröfsen als Funktionen der Sättigungstemperatur voraus. Da diese Funktionen durch die Wärmegleichungen des letzten Paragraphen selbst miteinander verknüpft sind, so erscheint es möglich, einzelne derselben aus dem Verhalten der anderen für jede vorgelegte Sättigungstemperatur abzuleiten. Als Ausgang dient uns dabei stets die Spannungskurve im pT-Diagramm, deren Verlauf durch äufserst sorgfältige Versuche für einige Körper mit ausreichender Genauigkeit festgelegt ist. Vor allem gilt dies für den technisch hervorragend wichtigen Wasserdampf, den unabhängig voneinander im Jahre 1843 Magnus und Regnault einer eingehenden Untersuchung unterwarfen, wobei innerhalb desselben Temperaturintervalles, d. h. etwa zwischen -6^0 und $+105^0$ C fast genau übereinstimmende Resultate sich ergaben. Die darüber hinaus bis etwa $+232^0$ von Regnault allein bestimmten Drucke decken sich recht gut mit neuerlichen Werten von Battelli bis $+200^0$, während darüber hinaus bis etwa $+250^0$ diese mit Versuchen von Cailletet und Colardeau stimmen. Von da ab bis zum kritischen Punkte des Wasserdampfes zeigen sich allerdings die Resultate der drei letztgenannten Beobachter nicht unerhebliche Abweichungen, so

dafs die Spannungskurve des Wasserdampfes zunächst nur bis etwa $+200^0$ C empirisch als hinreichend bekannt angesehen werden darf.

Wie schon früher bemerkt wurde, haben die Versuche der Aufstellung einer theoretisch begründeten tunlichst für alle Körper gültigen Formel für den Verlauf der Spannungskurve bis jetzt zu keinem befriedigenden Ergebnisse geführt, so dafs man im wesentlichen auf Interpolation der Versuchsdaten der oben genannten Experimentatoren angewiesen ist. Dafs diese Versuche an sich nicht unberechtigt sind, geht schon aus dem überaus ähnlichen Verlaufe der Spannungskurven für die verschiedenen Körper hervor. Um die Aufzeichnung zu erleichtern, haben wir in Tab. XI für die technisch wichtigen Dämpfe des Wassers (H_2O), der Kohlensäure (CO_2), der schwefligen Säure (SO_2) und des Ammoniaks (NH_3) eine Anzahl von Drücken, welche teils direkte Versuchswerte, teils Interpolationen zwischen solchen darstellen, als Funktionen der absoluten Sättigungstemperatur Θ bis zum kritischen Drucke zusammengestellt.

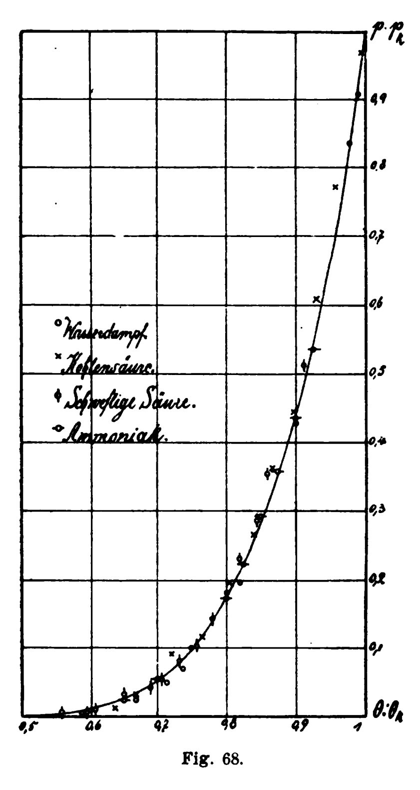


Fig. 68.

Dividiert man nun sowohl jede Sättigungstemperatur durch die kritische, als auch den zugehörigen Dampfdruck durch den kritischen und trägt diese reduzierten Dampfdrücke $\frac{p}{p_k}$ als Funktionen der reduzierten Sättigungstemperaturen $\frac{\Theta}{\Theta_k}$ auf, so erhält man für die vier Körper nahezu denselben

Tabelle XI. Reduzierte Dampfdrücke und Siedetemperaturen.

absol. Temp.	Wasserdampf H_2O $p_k = 200$ Atm. $\Theta_k = 637^\circ$			absol. Temp.	Kohlensäure CO_2 $p_k = 72,9$ Atm. $\Theta_k = 303,5^\circ$			Schwefl. Säure SO_2 $p_k = 78,9$ Atm. $\Theta_k = 430^\circ$			Ammoniak NH_3 $p_k = 114$ Atm. $\Theta_k = 403,5^\circ$		
Θ°	p Atm.	$\frac{p}{p_k}$	$\frac{\Theta}{\Theta_k}$	Θ°	p Atm.	$\frac{p}{p_k}$	$\frac{\Theta}{\Theta_k}$	p Atm.	$\frac{p}{p_k}$	$\frac{\Theta}{\Theta_k}$	p Atm.	$\frac{p}{p_k}$	$\frac{\Theta}{\Theta_k}$
333	0,2	0,001	0,524	193	1	0,014	0,634	—	—	—	—	—	—
349	0,4	0,002	0,548	203	2,1	0,029	0,668	—	—	—	—	—	—
359	0,6	0,003	0,564	213	3,9	0,054	0,700	—	—	—	—	—	—
367	0,8	0,004	0,576	223	6,8	0,093	0,724	—	—	—	—	—	—
373	1,0	0,005	0,586	233	10,3	0,141	0,765	—	—	—	—	—	—
394	2,0	0,010	0,618	243	14,5	0,191	0,800	0,380	0,005	0,565	1,14	0,010	0,602
407	3,0	0,015	0,640	253	19,7	0,270	0,832	0,630	0,008	0,590	1,83	0,016	0,628
417	4,0	0,020	0,655	263	26,1	0,358	0,865	1,003	0,013	0,612	2,82	0,025	0,652
425	5,0	0,025	0,668	273	34,3	0,471	0,898	1,530	0,019	0,635	4,19	0,037	0,678
453	10,0	0,050	0,712	283	44,2	0,607	0,930	2,26	0,029	0,660	6,02	0,053	0,703
468	14,0	0,070	0,734	293	56,3	0,774	0,963	3,24	0,041	0,683	8,41	0,074	0,726
523	39,2	0,196	0,823	303	70,7	0,970	0,996	4,52	0,057	0,705	11,45	0,100	0,751
573	86,2	0,430	0,900	313	—	—	—	6,15	0,078	0,730	15,26	0,134	0,776
623	168,0	0,837	0,978	323	—	—	—	8,30	0,105	0,751	19,95	0,175	0,800
637	200	1,00	1,00	333	—	—	—	11,0	0,139	0,775	25,63	0,225	0,825
				343	—	—	—	14,3	0,181	0,798	32,50	0,285	0,850
				353	—	—	—	18,1	0,229	0,822	40,6	0,356	0,876
				363	—	—	—	22,5	0,285	0,844	50,1	0,430	0,900
				373	—	—	—	27,8	0,352	0,868	61,3	0,529	0,925
				393	—	—	—	41,6	0,527	0,914	—	—	—
				403	—	—	—	—	—	—	114,0	1	1
				423	—	—	—	71,5	0,906	0,985	—	—	—
				430	—	—	—	78,9	1	1	—	—	—

Verlauf[1]) (Fig. 68). Dies ergibt sich auch aus der später zu besprechenden Zustandsgleichung von Van der Waals, dem man die Einführung der reduzierten Temperaturen und Drucke überhaupt verdankt. Da nun die Angaben für die kritischen Werte Θ_k und p_k der bisher untersuchten Körper seitens der Experimentatoren ziemliche Schwankungen aufweisen, was angesichts der Schwierigkeiten der Beobachtung im kritischen Zustande vollkommen begreiflich ist, so kann man die Abweichungen der einzelnen Punkte von der reduzierten Spannungskurve sehr wohl mit dieser Unsicherheit erklären. Würde das Gesetz der Spannungskurve überhaupt analytisch bekannt sein, so könnte man umgekehrt aus einzelnen Punkten der Spannungskurve die kritischen Daten etwa mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate ermitteln und daraus die hierüber vorliegenden Beobachtungen kontrollieren.

Van der Waals hat nun gefunden, daſs sich der Verlauf der Spannungskurve für verschiedene Körper angenähert durch die Formel

$$\alpha \lg_{10} \frac{p}{p_k} = 1 - \frac{\Theta_k}{\Theta} \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

darstellen läſst. Berechnet man mit Hilfe der Tabelle XI den Koeffizienten α, wozu bei der geringen Genauigkeit der kritischen Daten der Rechenschieber ausreicht, so erhält man unter Ausschluſs einiger infolge unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes stärker abweichender Zahlen die nachstehenden Mittelwerte, welche offensichtlich unter sich nicht hinreichend übereinstimmen.

Tabelle XII.

Körper	H_2O	CO_2	SO_2	NH_3
α	0,307	0,348	0,337	0,330
$\frac{1}{\alpha}$	3,26	2,88	2,97	3,02

[1]) Unterhalb $\Theta : \Theta_k = 0{,}5$ fallen die reduzierten Dampfdrücke so klein aus, daſs die entsprechenden Punkte im Maſsstabe der Fig. 68 sich nicht merklich von der Temperaturachse entfernen. Wir haben daher in der Figur nur den oberen Teil des Diagramms wiedergegeben.

Berechnet man dann umgekehrt mit diesen Mittelwerten aus (1) die Sättigungsdrücke, so ergeben sich Abweichungen bis zu 10%, so dafs die Formel (1) jedenfalls nur eine sehr rohe Annäherung darstellt, welche für technische Zwecke entschieden nicht genügt, ganz abgesehen von grofsen Abweichungen bei niederen Drücken[1]), und solchen in der Nähe von p_k. Die wahre Natur der Spannungskurve erkennt man vielleicht am klarsten aus der räumlichen Darstellung in Fig. 69, in der sowohl das pT- als auch das pv-Diagramm als Projektionen eines zylindrischen Blattes erscheinen, welches die im Sättigungsgebiete liegenden Zustandspunkte enthält. Danach ist kaum zu erwarten, dafs sich die Spannungskurve allgemein durch eine so einfache Formel wie (1) wiedergeben läfst, und darum wollen wir auch von derselben in der Folge keinen weiteren Gebrauch machen. Immerhin mag dieselbe zur angenäherten Bestimmung der kritischen Daten aus zwei bekannten Punkten der Spannungskurve eine, wenn auch möglichst vorsichtige Verwendung finden.

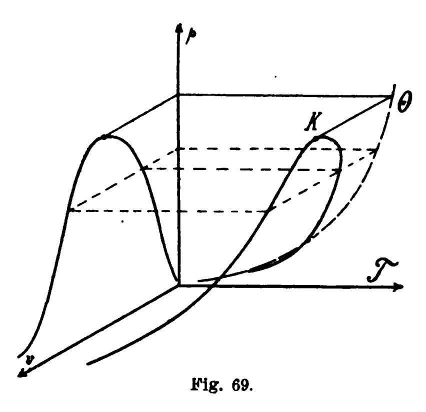


Fig. 69.

Noch schlimmer ist es mit einer ganzen Reihe anderer Formeln bestellt, die von verschiedenen Physikern mit und ohne den Versuch einer theoretischen Begründung aufgestellt wurden und meist auf einigen zufälligen Übereinstimmungen empirischer Daten oder Verhältnisse von solchen beruhen. Jedenfalls ist

---

[1]) Siehe z. B. die vergleichende Tabelle der reduzierten Drucke und Siedetemperaturen von Wasserdampf, Stickstoff und Sauerstoff in der Abhandlung von Fischer und Alt: Siedepunkt, Gefrierpunkt und Dampfspannung des reinen Stickstoffes bei niederen Drucken in den Sitzungsberichten der Bayer. Akademie der Wissenschaften, Math. phys. Klasse, Bd. XXXII. 1902. Heft 12.

durch derartige Bestrebungen[1]) unsere Kenntnis über das Verhalten der gesättigten Dämpfe nicht gefördert worden, so daſs wir dieselben ohne weiteres übergehen dürfen. Am einfachsten erscheint es hiernach für praktische Zwecke, die empirisch gewonnenen Punkte der Spannungskurve auf Koordinatenpapier zusammenzutragen und Zwischenwerte durch graphische Interpolation zu bestimmen, wobei es gleichgültig ist, ob man den mittleren Verlauf durch eine empirische Formel mit möglichst vielen Konstanten wiedergeben will. Das letztere empfiehlt sich erst dann, wenn man auch den Differentialquotienten der Spannungskurve als Temperaturfunktion etwa zur Berechnung der Verdampfungswärme r aus der Clapeyronschen Gleichung benötigt. Dadurch gelangen indessen leicht groſse Fehler in die Rechnung, wie aus der folgenden kurzen Betrachtung hervorgeht, welche überhaupt ganz allgemein für die Ermittlung und Verwendung der Differentialquotienten empirischer Gleichungen

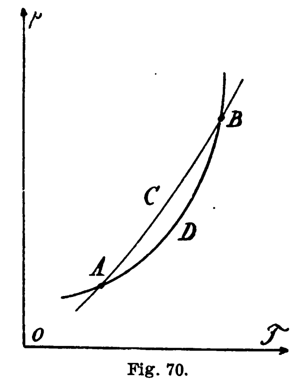


Fig. 70.

maſsgebend ist. Ist nämlich in Fig. 70 ACB der wahre Verlauf der Spannungskurve, während eine empirische Formel etwa unter dem Einfluſs einiger Versuchsfehler den Verlauf ADB ergibt, so erkennt man sofort, daſs gerade an den Stellen, wo die beiden Kurven sich schneiden, wo also die empirische Formel richtige Werte anzeigt, die Differentialquotienten derselben am meisten von denen der wahren Kurve abweichen, während an den Stellen der gröſsten Abweichung der beiden Kurven die Differentialquotienten recht gut übereinstimmen. Daraus folgt sofort, daſs man die Differentiationen solcher empirischer Formeln, wenn irgend angängig, ganz vermeiden bzw. von den Differentialquotienten nur da Gebrauch gemacht werden sollte, wo eine anderweitige Kontrolle des Rechnungsverfahrens sich darbietet. Jedenfalls hat die Nichtbeachtung dieser einfachen Überlegung

[1]) Eine eingehende, durchaus zutreffende Kritik verschiedener solcher Formeln findet man bei Zeuner, Techn. Thermodynamik 2. Aufl. Bd. II. 1901. S. 41 ff.

einen grofsen Teil der Widersprüche mit der Erfahrung verschuldet, auf welche die Verwendung empirischer Formeln in der Theorie der Dämpfe häufig führt.

Nach diesen Vorbemerkungen gehen wir zur Ermittlung der kalorischen Eigenschaften des Wasserdampfes über. Die ersten wirklich wissenschaftlich durchgeführten Versuche über diesen Körper rühren wieder von Regnault her, welcher damit eine Reihe willkürlicher Annahmen endgültig beseitigte. Seine Messungen erstreckten sich neben der schon erwähnten Feststellung der Spannungskurve zunächst auf die Gesamtwärme des gesättigten Dampfes, für welche wir im letzten Paragraphen

$$\lambda = q + r \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

geschrieben haben, und wurden in der Weise durchgeführt, dafs der vorher vollkommen entwässerte Dampf in einem Kalorimeter, dessen Wasserwert und Wärmeaustausch mit der Umgebung mit grofser Genauigkeit vorher bestimmt waren, niedergeschlagen wurde. Aus dem gewogenen Kondensat und der korrigierten Temperaturerhöhung des Kalorimeters[1]) ergaben sich alsdann für die Gesamtwärme λ die in der nachstehenden Tabelle XIII angeführten Werte.

Tabelle XIII.

Regnaults Bestimmung der Gesamtwärme.

Temperatur ϑ ° C	Spannung p mm Hg	Gesamtwärme λ WE
62,02	170,91	625,5
81,03	369,80	628,8
100,00	760,00	636,7
119,25	1 448,17	642,3
134,4	2 285,26	649,0
144,3	3 042,51	649,7
153,5	3 883,14	650,1
160,3	4 643,15	653,1
171,6	6 127,67	655,5
175,4	—	656,1
183,5	8 056,49	662,5
194,4	10 354,84	665,4

[1]) Die Anfangstemperaturen des Wassers im Kalorimeter schwankten bei den Versuchen von $+3°$ bis $+12°$, die Endtemperaturen von

Aus den beiden Werten für $\vartheta = 100^0$ C und $\vartheta = 194{,}4^0$ C leitete Regnault die empirische Formel

$$\lambda = 606{,}5 + 0{,}305\,\vartheta \quad \ldots\ldots \quad (2a)$$

ab, welche den Verlauf von λ recht gut wiedergibt. Wüllner hat übrigens gefunden, daſs die Formel

$$\lambda = 589 + 0{,}6003\,\vartheta - 0{,}001246\,\vartheta^2 \quad \ldots \quad (2b)$$

bis $\vartheta = 175^0$ eine noch bessere Übereinstimmung mit den Versuchswerten ergibt als (2a); innerhalb des Versuchsintervalles spielen jedoch die Unterschiede von (2a) und (2b) keine Rolle, so daſs wir an (2a) zunächst festhalten wollen. Um nun aus (2a) die Verdampfungswärme r zu ermitteln, hat man einfach die Flüssigkeitswärme q von λ abzuziehen. Leider herrscht nun gerade über diese wichtige Gröſse, bzw. über die Veränderlichkeit der spezifischen Wärmen c_p' bzw. c' des Wassers mit der Temperatur z. Z. noch die gröſste Unsicherheit, wovon man sich leicht durch Einsichtnahme des ziemlich umfassenden Versuchsmaterials z. B. in den Tabellen von Landolt und Börnstein (2. Aufl. 1894) überzeugen kann. Diese Unsicherheit geht so weit, daſs einzelne Beobachter in dem Bereich der Tabelle XIII eine nicht unerhebliche Abnahme von c_p', andere dagegen eine starke Zunahme bis $+200^0$ verzeichnen, ohne daſs es möglich ist, sich ein Bild über die Zuverlässigkeit der Angaben zu machen. Regnaults eigene Messungen hierüber sind entschieden, wie Wüllner gezeigt hat, mit solchen Fehlern behaftet, daſs sie ebenso unbrauchbar werden wie die von ihm angegebene Formel

$$c_p' = 1 + 0{,}00004\,\vartheta + 0{,}0000009\,\vartheta^2,$$

nach welcher trotzdem noch häufig gerechnet wird. Ich habe darum aus den Angaben des genannten Tabellenwertes die Mittelwerte für $+50^0$ und $+100^0$ gebildet und dafür 1,015 bzw. 1,045 gefunden; dieselben entsprechen der empirischen Formel

$$c_p' = 1 + 0{,}00015\,\vartheta + 0{,}000003\,\vartheta^2 \quad \ldots \quad (3)$$

aus der wiederum die Flüssigkeitswärme

$$q = \int_0^\vartheta c_p'\,d\vartheta = \vartheta + 0{,}000075\,\vartheta^2 + 0{,}000001\,\vartheta^3 \quad \ldots \quad (4)$$

$+16^0$ bis 23^0; die spezifische Wärme des Wassers wurde in diesen Intervallen gleich 1 gesetzt, was innerhalb der Genauigkeitsgrenzen des Verfahrens wohl als zulässig betrachtet werden darf.

folgt, welche eine erheblich raschere Zunahme mit der Temperatur erkennen läfst, als man nach Regnault erwarten sollte. Dafs überhaupt eine Zunahme mit der Temperatur gerechtfertigt ist, folgt schon aus dem Umstande, dafs im kritischen Punkte selbst $c_p' = \infty$ wird, so dafs Messungen, welche auf eine Abnahme von c_p' mit wachsender Temperatur geführt haben, von vorn herein weniger ins Gewicht fallen.

Mit Gl. (4) würde alsdann die Verdampfungswärme nach (2a) durch die empirische Formel

$$r = 606{,}5 - 0{,}695\,\vartheta - 0{,}000075\,\vartheta^2 - 0{,}000001\,\vartheta^3 \quad . \quad (5)$$

gegeben sein, für welche man in den meisten Fällen unter Vernachlässigung der geringen Veränderlichkeit von c_p' auch genügend genau

$$r = 606{,}5 - 0{,}695\,\vartheta \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (5a),$$

oder unter Einführung der absoluten Temperatur $\Theta = 273 + \vartheta$

$$r = 796{,}2 - 0{,}695\,\Theta \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (5b)$$

schreiben darf.

In neuerer Zeit (1890) ist nun die Bestimmung der Verdampfungswärme auf ganz anderem Wege durch Frank[1]) versucht worden. Derselbe erhitzte im Beharrungszustand in der

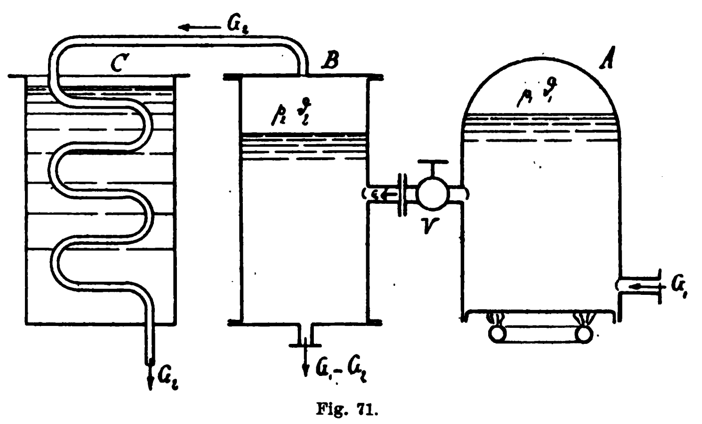


Fig. 71.

Zeiteinheit eine Menge G_1 kg Wasser in einem Kessel A auf die Temperatur ϑ_1 entsprechend dem Dampfdrucke p_1 und liefs

[1]) Frank: Versuche zur Ermittlung der Wärme des Wasserdampfes usw. Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1891.

sie dann unter Abdrosselung des Druckes durch das Ventil V (Fig. 71) in eine Vorlage B übertreten, in welcher die Temperatur $\vartheta_2 < \vartheta_1$ und der Druck $p_2 < p_1$ herrschte. Bezeichnet man die Eigenenergie, welche diesen beiden Zuständen entspricht, mit U_1 bzw. U_2, die zugehörigen spezifischen Volumina des Körpers mit v_1 und v_2, so gilt für diesen Übergang von A nach B die allgemeine Strömungsgleichung (3) des § 12, welche sich unter der Voraussetzung, dafs der Körper in den Räumen A und B im Ruhezustand befindet und nach aufsen weder Wärme noch Arbeit abgibt bzw. von da aufnimmt, vereinfacht in

$$U_1 + p_1 v_1 = U_2 + p_2 v_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Für ein Gemisch von Wasser und Dampf ist aber U durch Gl. (14a) des vorigen Paragraphen bestimmt, so zwar, dafs wir für unseren Übergang haben

$$q_1 + x_1 \varrho_1 + A p_1 v_1 = q_2 + x_2 \varrho_2 + A p_2 v_2 \quad . \quad . \quad . \quad (6a),$$

worin q_1 und q_2 die Flüssigkeitswärme, ϱ_1, ϱ_2 die inneren Verdampfungswärmen und x_1, x_2 die spezifischen Dampfmengen in A und B bedeuten. Da weiterhin

$$\left.\begin{array}{l} v_1 = v_1' + x_1 (v_1'' - v_1') \\ v_2 = v_2' + x_2 (v_2'' - v_2') \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7),$$

so hat man auch für (6a)

$$q_1 + x_1 \{\varrho_1 + A p_1 (v_1'' - v_1')\} + A p_1 v_1' = q_2 + x_2 \{\varrho_2 + A p_2 (v_2'' - v_2')\} + A p_2 v_2'$$

oder wegen $\varrho + A p (v'' - v') = r$

$$q_1 + x_1 r_1 + A p_1 v_1' = q_2 + x_2 r_2 + A p_2 v_2' \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Für den vorliegenden Fall vereinfacht sich, da aus A nur reines Wasser entweicht, also $x_1 = 0$ wird, diese Gleichung in

$$q_1 - q_2 + A (p_1 v_1' - p_2 v_2') = x_2 r_2 \quad . \quad . \quad . \quad (8a)$$

und diese Formel ist es, welche F r a n k seiner Bestimmung der latenten Wärme r_2 zugrunde legte. Er verfuhr dabei in der Weise, dafs er einerseits neben den Temperaturen und Drücken, aus denen sich mit dem spezifischen Volumen des Wassers die Differenz $p_1 v_1' - p_2 v_2'$ ergab, auch die spezifische Dampfmenge x_2 bestimmte, welche nichts anderes als das Verhältnis der aus B entweichenden und nach ihrer Kondensation in C als Wasser aufgefangenen Menge G_2 zu der dem Gefäfse B zugeführten Gesamtmenge G_1 war. Aufserdem wurden natürlich auch die

Wärmeverluste im Gefäfse B, welche ebenfalls durch den Wärmeinhalt von G_1 zu bestreiten waren, bestimmt, so dafs der Berechnung der Verdampfungswärme r_2 entsprechend der Temperatur ϑ_2 im Gefäfse B aus Gl. (8a) nichts mehr im Wege steht, wenn die Flüssigkeitswärme q_1 und q_2 bekannt sind. Diese entnimmt nun Frank der Zeunerschen Dampftabelle, welcher die Regnaultsche Formel für c_p' zugrunde liegt und findet auf diese Weise durchweg erheblich (bis zu 6,75 %) gröfsere Werte für die Verdampfungswärme, als sie sich aus $\lambda - q$ vermittelst der Regnaultschen Versuchsdaten ergeben. Aus diesem Grunde wohl haben die Frankschen Ergebnisse, durch welche offenbar die volle Unsicherheit über das Verhalten der spezifischen Wärme des Wassers auf die latente Wärme übertragen wird, bislang weder in der Physik noch in der Technik irgend welche Beachtung gefunden. Dieses summarische Verfahren scheint mir indessen schon darum nicht ganz gerechtfertigt, weil auch den aus Regnaults Zahlen berechneten Werten von r Ungenauigkeiten durch die Flüssigkeitswärme, allerdings nicht in so hohem Mafse wie bei Frank, anhaften. Ich habe daher den Versuch gemacht, unter Festhaltung der Regnaultschen Gesamtwärme, welche genügend genau durch (2a) wiedergegeben wird, die Veränderlichkeit der Flüssigkeitswärme mit den Frankschen Versuchen zu prüfen. Setzt man nämlich

$$q = \vartheta + \alpha \vartheta^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9),$$

so ergibt (8a) mit $r_2 = \lambda - q_2 = \lambda - \vartheta_2 - \alpha \vartheta_2^2$, sowie unter Einführung des Wärmeverlustes $\varDelta Q$ bezogen auf die Gewichtseinheit der Menge G_1

$$\vartheta_1 - \vartheta_2 + \alpha (\vartheta_1^2 - \vartheta_2^2) + A (p_1 v_1' - p_2 v_2') \\ = \varDelta Q + x_2 (\lambda - \vartheta_2 - \alpha \vartheta_2^2)$$

und daraus folgt

$$\alpha = \frac{x_2 (\lambda - \vartheta_2) - \vartheta_1 + \vartheta_2 + \varDelta Q - A (p_1 v_1' - p_2 v_2')}{\vartheta_1^2 - \vartheta_2^2 (1 - x_2)} \quad (10),$$

worin man das spezifische Volumen des Wassers unbedenklich konstant, und zwar $v_1' = v_2' = 0{,}001$ cbm/kg setzen darf. Die hieraus berechneten Werte von α fielen nun teilweise positiv, vorwiegend dagegen negativ aus, so zwar, dafs mit Ausschaltung eines abnorm grofsen Wertes sich im Mittel $\alpha = -0{,}000013$

ergab. Angesichts der vollkommenen Regellosigkeit der als Temperaturfunktionen aufgetragenen Einzelwerte scheint mir die Vernachlässigung von α überhaupt, d. h. die Annahme einer konstanten spezifischen Wärme des Wassers im Temperaturintervall der Frankschen Versuche noch das einfachste zu sein. Dann aber kann die Bestimmung der Verdampfungswärme r_2, aus den Frankschen Versuchsdaten ohne weitere Schwierigkeit durch die aus (8a) unter Hinzufügung von $\varDelta Q$ hervorgehenden Gleichung

$$\vartheta_1 - \vartheta_2 + A\,(p_1 v_1' - p_2 v_2') = \varDelta Q + x_2 r_2 \quad . \quad . \quad (11)$$

für die Temperatur ϑ_2 erfolgen. In der nachstehenden Tabelle XIV sind die so gewonnenen Zahlen unter r mit den aus (5a) sich ergebenden Werte $\lambda - \vartheta = \lambda - q$ zusammengestellt. Sie weichen ebenfalls in ziemlich regelloser Weise von diesen letzteren ab, indessen vorwiegend im positiven Sinne entsprechend dem hierbei vernachlässigten meist negativen α aus Gl. (10).

Tabelle XIV.

Verdampfungswärme nach Regnault und Frank.

$\vartheta = q$	λ	$(\lambda - \vartheta)$ Gl. (5a)	r (nach Frank bzw. Gl. 11)	Differenz
121,6	643,6	522,0	527,4	+ 5,4
122,6	643,9	521,3	540,1	+ 18,8
133,3	647,2	513,9	506,4	— 7,5
136,3	648,1	511,8	511,6	— 0,2
145,5	650,9	505,4	546,8 ?	+ 41,4 ?
148,1	651,7	503,6	517,7	+ 14,1
151,2	652,6	501,4	511,3	+ 9,9
158,0	654,7	496,7	510,1	+ 13,4
160,4	655,4	495,0	499,6	+ 4,6
162,2	656,0	493,8	504,6	+ 10,8
164,6	656,7	492,1	518,0	+ 25,9
169,2	658,1	490,9	485,3	— 5,6

Nach dieser Zusammenstellung, aus welcher der ungünstige Einfluſs der Unsicherheit der Flüssigkeitswärme auf die Frankschen Versuchsergebnisse deutlich hervorgeht, dürfte die vorläufige Festhaltung der Näherungsgleichung (5a) wohl hinreichend gerechtfertigt erscheinen.

Die Verdampfungswärme zerfällt nun, wie wir früher gesehen haben, in zwei Bestandteile, die innere latente Wärme ϱ und die äufsere latente Wärme $Ap\,(v'' - v')$, von denen die letztere bei bekanntem spezifischen Volumen v'' des gesättigten Dampfes und v' der siedenden Flüssigkeit als Temperaturfunktionen leicht berechnet werden kann, woraus sich dann

$$\varrho = r - Ap\,(v'' - v') \quad \ldots \ldots \quad (12)$$

ergibt. Das Volumen v' kann man bei seiner Geringfügigkeit in erster Annäherung für das ganze in Frage stehende Temperaturintervall konstant und zwar $v' = 0{,}001$ setzen; für genauere Rechnungen steht die Hirnsche Formel

$$v' = 0{,}001\,(1 + 0{,}00009\,\vartheta + 0{,}0000034\,\vartheta^2) \quad . . \quad (13)$$

zur Verfügung, mit deren Hilfe die Werte in der Tabelle XVI berechnet sind. Über das spezifische Volumen v'' des Dampfes liegen dagegen, allerdings erst seit 1893, Versuche des Italieners Battelli[1]) vor, welche wir in Tabelle XV mit den von demselben Forscher angegebenen zugehörigen Drücken in mm Hg zusammengestellt haben. Solange man über diese Angaben noch nicht verfügte, war man nach dem Vorgange von Zeuner genötigt, unter Zuhilfenahme der Differentialquotienten $dp : d\Theta = dp : d\vartheta$ der Spannungskurve die Volumenzunahme $v'' - v'$ aus der Clapeyronschen Gleichung

$$(v'' - v') = \frac{r}{A\Theta}\,\frac{d\Theta}{dp} \quad \ldots \ldots \quad (14)$$

zu berechnen, wobei das Resultat naturgemäfs durch die in r steckenden Ungenauigkeiten sowie die Fehler, welche mit der von uns oben gekennzeichneten Verwendung der Differentialquotienten verknüpft sind, beeinträchtigt werden mufs. Zeuner hat sich der dankenswerten Mühe unterzogen, nach einer von Tumlirz[2]) aufgestellten im Temperaturintervall von -6^0 bis $+200^0$ die Battellischen Werte bis auf $0{,}5\,^0/_0$ genau wiedergebende Näherungsformel

$$p\,(v + 0{,}008402) = R\,\Theta \quad \ldots \ldots \quad (15)$$

---

[1]) A. Battelli: Sulle proprietà termiche dei vapori. Mem. d. Academia di Torino 1893.

[2]) Tumlirz: Die Zustandsgleichung des Wasserdampfes; Wiener Berichte, Math. Phys. Klasse. 1899.

von 0 bis 200° in Intervallen von 10° zu berechnen und mit den aus (14) ermittelten Werten, denen durchweg die Regnaultschen Angaben über die Spannungskurve sowie über λ und q zugrunde lagen, zu vergleichen. Die geringen Differenzen, welche nirgends 3 % überstiegen, bestätigen die Brauchbarkeit der Battellischen Messungen sowie der Tumlirzschen Zustandsgleichung in hohem Grade, so dafs wir dieselbe in der Folge weiter benutzen werden.

Tabelle XV.

Spezifische Dampfvolumina nach Battelli.

ϑ°	p mm Hg	v'' cbm/kg beob.	v'' nach Gl. (15)	Differenz in %
— 6,16	2,80	327,246	327,322	0,02
— 1,32	4,77	197,853	197,524	0,17
+ 6,24	6,87	139,832	139,602	0,16
9,72	8,66	112,283	112,126	0,14
14,91	12,34	80,3114	80,128	0,23
21,05	18,07	55,7464	55,885	0,25
27,15	25,96	39,5342	39,705	0,43
57,01	129,14	8,7389	8,769	0,34
78,52	330,78	3,63241	3,642	0,25
99,60	749,12	1,69046	1,700	0,56
130,32	2 060,1	0,651534	0,66405	0,38
144,21	3 061,9	0,457233	0,45960	0,52
182,90	7 971,4	0,187622	0,18805	0,23
202,21	12 181,1	0,125372	0,12560	0,18
231,41	21 272,1	0,072415	0,07305	0,87

Damit aber sind alle für das thermische Verhalten des Wasserdampfes mafsgebenden Gröfsen bestimmt, so dafs nunmehr der Aufstellung der am Schlusse des vorigen Paragraphen erwähnten Dampftabelle für diesen Körper nichts mehr im Wege steht. Diese Tabelle XVI enthält die wichtigsten Gröfsen, nämlich die Flüssigkeitswärme $q = \vartheta$, den absoluten Druck p in mm Hg und kg/qcm, die spezifische Volumina v' der Flüssigkeit und v'' des gesättigten Dampfes, die Volumenzunahme $v'' - v'$ bei der Verdampfung, die äufsere latente Wärme $Ap(v'' - v')$, die innere latente Wärme ϱ, die Flüssigkeitsentropie S' und den Entropie-

zuwachs $S'' - S' = \frac{r}{\Theta}$ bei der Verdampfung sowie schliefslich die absolute Temperatur Θ in Intervallen von 10^0 bis zu $+50^0$ und von da bis $+200^0$ in Intervallen von 5^0. Auf die Verwendung dieser Tabelle werden wir im nächsten Paragraphen einzugehen haben, hier sei nur noch bemerkt, dafs sich auch die in die Tabelle nicht mitaufgenommene spezifische Wärme c'' der äufseren Grenzkurve aus Gl. (8b) des vorigen Paragraphen, nämlich

$$c'' = c' + \frac{dr}{d\Theta} - \frac{r}{\Theta} \quad \ldots \ldots \quad (16)$$

mit Hilfe der Tabellenwerte von $r : \Theta$ leicht berechnen läfst. Für Wasserdampf speziell erhält man aus $r = 796{,}2 - 0{,}695\,\Theta$ und $c' = 1$

$$c'' = 1 - \frac{796{,}2}{\Theta} \quad \ldots \ldots \quad (16a)$$

also durchweg negative Werte, ein Verhalten, welches auch die meisten anderen Dämpfe zeigen. Auch die Bestimmung des Differentialquotienten der Spannungskurve bietet mit Hilfe der Clapeyronschen Gleichung

$$\frac{dp}{d\Theta} = \frac{r}{A\,\Theta(v'' - v'')} \quad \ldots \ldots \quad (17)$$

keine Schwierigkeiten und dürfte so jedenfalls zuverlässiger ausfallen, als die schon oben gekennzeichnete Ableitung aus der Spannungskurve selbst.

§ 20. Die wichtigsten umkehrbaren Zustandsänderungen nasser Dämpfe.

Isotherme, Zustandsänderung längs der Grenzkurven und bei konstanter spezifischer Dampfmenge. Wendepunkte der Grenzkurven. Adiabate nasser Dämpfe. Zustandsänderung bei konstantem Volumen und zugehörge spezifische Wärme. Polytrope.

Mit Hilfe der Dampftabellen sind wir nunmehr imstande, beliebige Zustandsänderungen innerhalb des Sättigungsgebietes in ähnlicher Weise zu verfolgen, wie dies für ideale Gase auf Grund der Zustandsgleichung und der Unveränderlichkeit der beiden spezifischen Wärmen c_p und c_v früher geschehen ist. Ein

Tabelle XVI. Gesättigter

ϑ °C	p' mm Hg	p kg/qcm	λ WE	$r = \lambda - \vartheta$ WE	v'' cbm/kg
— 20	0,9270	0,0013	600,40	620,40	937,43
— 10	2,0930	0,0028	603,45	613,45	431,60
0	4,6000	0,0062	606,50	606,50	203,84
+ 10	9,165	0,0125	609,55	599,55	106,05
+ 20	17,391	0,0236	612,60	592,60	57,860
+ 30	31 548	0,0429	615,65	585,65	32,991
+ 40	54,906	0,0747	618,70	578,70	19,572
+ 50	91,980	0,1251	621,75	571,75	12,053
+ 55	117,475	0,1597	623,28	568,28	9,5818
+ 60	148,786	0,2023	624,80	564,80	7,6791
+ 65	186,938	0,2542	626,33	561,33	6,2020
+ 70	233,082	0,3169	627,85	557,85	5,0462
+ 75	288,500	0,3922	629,38	554,38	4,1348
+ 80	354,616	0,4821	630,90	550,90	3,4107
+ 85	433,002	0,5887	632,43	547,43	2,8314
+ 90	525,392	0,7143	633,95	543,95	2,3647
+ 95	633,692	0,8616	635,48	540,48	1,9863
+ 100	760,000	1,0333	637,00	537,00	1,6774
+ 105	906,810	1,2324	638,53	533,53	1,4240
+ 110	1 075,370	1,4621	640,05	530,05	1,2149
+ 115	1 269,410	1,7259	641,58	526,58	1,0416
+ 120	1 491,280	2,0275	643,10	523,10	0,89678
+ 125	1 743,880	2,3710	644,63	519,63	0,77551
+ 130	2 030,080	2,7604	646,15	516,15	0,67339
+ 135	2 353,730	3,2001	647,68	512,68	0,58699
+ 140	2 717,630	3,6949	649,20	509,20	0,51359
+ 145	3 125,550	4,2495	650,73	505,73	0,45096
+ 150	3 581,280	4,8690	652,25	502,25	0,39730
+ 155	4 088,560	5,5588	653,78	498,78	0,35116
+ 160	4 651,620	6,3243	655,30	495,30	0,31133
+ 165	5 274,540	7,1713	656,83	491,83	0,27683
+ 170	5 961,660	8,1055	658,35	488,35	0,24683
+ 175	6 717,430	9,1330	659,88	484,88	0,22067
+ 180	7 546,390	10,2601	661,40	481,40	0,19779
+ 185	8 453,230	11,4930	662,95	477,93	0,17770
+ 190	9 442,700	12,8383	664,45	474,45	0,16002
+ 195	10 519,630	14,3035	665,98	470,98	0,14444
+ 200	11 688,960	15,8923	667,50	467,50	0,13059

Wasserdampf.

v' cbm/kg	$v''-v'$ cbm/kg	$Ap(v''-v')$ WE	ρ WE	S	$\frac{r}{\Theta}$	$\Theta = 273+\vartheta$
0,001	937,42	28,74	591,66	− 0,0761	2,452	253
0,001	431,60	28,50	584,95	− 0,0373	2,333	263
0,001	203,84	29,81	576,69	0,0000	2,222	273
0,001	106,05	31,27	568,30	+ 0,0359	2,119	283
0,001	57,86	32,20	560,40	0,0707	2,023	293
0,001	32,990	33,38	552,27	0,1042	1,933	303
0,001	19,571	34,48	544,22	0,1367	1,849	313
0,001	12,052	35,56	536,19	0,1682	1,770	323
0,001	9,5808	36,09	532,19	0,1835	1,733	328
0,001	7,6781	36,63	528,17	0,1986	1,696	333
0,001	6,2010	37,18	524,15	0,2135	1,661	338
0,001	5,0452	37,71	520,14	0,2282	1,626	343
0,001	4,1338	38,24	516,14	0,2327	1,593	348
0,001	3,4097	38,77	512,13	0,2570	1,561	353
0,001	2,8304	39,30	508,13	0,2710	1,529	358
0,001	2,3637	39,82	504,13	0,2849	1,499	363
0,001	1,9853	40,34	500,13	0,2986	1,469	368
0,001	1,6764	40,85	496,15	0,3121	1,440	373
0,001	1,4230	41,36	492,16	0,3254	1,411	378
0,001	1,2139	41,86	488,19	0,3385	1,384	383
0,001	1,0405	42,45	484,12	0,3515	1,357	388
0,00106	0,89572	42,83	480,27	0,3643	1,331	393
0,00106	0,77444	43,31	476,32	0,3770	1,306	398
0,00107	0,67232	43,77	472,28	0,3894	1,281	403
0,00107	0,58592	44,22	468,45	0,4018	1,257	408
0,00108	0,51251	44,66	464,54	0,4139	1,233	413
0,00109	0,44987	45,09	460,64	0,4260	1,200	418
0,00109	0,39621	45,50	456,75	0,4379	1,187	423
0,00110	0,35007	45,90	452,88	0,4496	1,165	428
0,00110	0,31023	46,27	449,03	0,4612	1,144	433
0,00111	0,27572	46,63	445,19	0,4727	1,123	438
0,00111	0,24572	46,97	441,38	0,4841	1,102	443
0,00112	0,21955	47,29	437,58	0,4953	1,082	448
0,00113	0,19666	47,59	433,81	0,5064	1,063	453
0,00113	0,17656	47,86	430,07	0,5174	1,044	458
0,00114	0,15888	48,11	426,34	0,5232	1,025	463
0,00115	0,14329	48,33	422,64	0,5390	1,006	468
0,00115	0,12944	48,51	418,94	0,5496	0,988	473

wesentlicher Unterschied gegenüber der Behandlung dieser homogenen Körper folgt beim nassen Dampfe aus dem Umstande, dafs einerseits mit dem Drucke gleichzeitig die Temperatur gegeben, anderseits aber das spezifische Volumen v des Gemisches durch diese beiden Gröfsen nicht eindeutig bestimmt ist. Deshalb erweist sich die Einführung einer Hilfsgröfse, nämlich der spezifischen Dampfmenge x hier als notwendig, welche aufserhalb des Sättigungsgebietes keine Bedeutung mehr besitzt.

Von den in der Folge näher zu untersuchenden Druckkurven sind uns schon zwei begegnet, nämlich die Kurve konstanten Druckes selbst und die das Sättigungsgebiet mit ihren beiden Zweigen einschliefsende Grenzkurve. Für die erstere, welche mit der Isotherme identisch ist, ergibt sich nach Gl. (15) des vorletzten Paragraphen die Wärmezufuhr pro 1 kg Gemisch

$$dQ = d\,(xr) = r\,dx \quad \ldots\ldots \quad (1),$$

oder integriert mit einer anfänglichen spezifischen Dampfmenge x_1

$$Q = r\,(x - x_1) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1a)$$

Der Zuwachs an innerer Energie hierbei folgt aus Gl. (14) desselben Paragraphen zu

$$A\,d\,U = d(x\varrho) = \varrho\,dx \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

$$A\,(U - U_1) = \varrho\,(x - x_1) = \left\{r - Ap\,(v'' - v')\right\}(x - x_1) \quad (2a)$$

und der Arbeitsgewinn aus der Verbindung von (1a) und (2a)

$$A\,L = Q - A\,(U - U_1)$$

$$L = p\,(v'' - v')\,(x - x_1) \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

Schliefslich ergibt sich noch die Entropieänderung bei diesem Vorgange aus Gl. (16a) des § 18 mit $r = r_1$, $\Theta = \Theta_1$, $S' = S_1'$ zu

$$S - S_1 = \frac{r}{\Theta}\,(x - x_1) \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

ein Ergebnis, welches nach (1) bzw. (1a) für konstante Temperatur evident erscheint. Die Kurve konstanten Druckes ist wegen dieser Eigenschaft sowohl im Arbeitsdiagramm wie auch im Wärmediagramm innerhalb des Sättigungsgebietes eine der Abszissenachse parallele Gerade. (Siehe Fig. 67 in § 18.)

Nahezu ebenso einfach gestaltet sich die Verfolgung der Zustandsänderungen längs der Grenzkurve, sobald

die beiden spezifischen Wärmen c' und c'' in ihrer Abhängigkeit von der Siedetemperatur Θ gegeben sind. Aus den Wärmegleichungen des vorletzten Paragraphen folgt für die innere Grenzkurve, d. h. für die Zustandsänderung der Flüssigkeit im Siedezustande, ohne dafs Verdampfung eintritt, also mit $x = 0$

$$dQ' = dq = c' d\Theta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Infolge der Vernachlässigung der Volumänderung der Flüssigkeit bzw. der Ausdehnungsarbeit erhält man aus Gl. (14) § 18 denselben Ausdruck für die Zunahme der inneren Energie, was für Wasser und einige andere Flüssigkeiten in den technisch benutzten Intervallen ohne weiteres zulässig ist, während man z. B. für Kohlensäure in der Nähe des kritischen Punktes die Volumänderungen auch in den Wärmegleichungen berücksichtigen mufs. Bei der Untersuchung dieses in mancher anderen Beziehung merkwürdigen und auch technisch bedeutungsvollen Körpers werden wir hierauf näher eingehen, vorläufig aber im Anschlufs an die Eigenschaften des Wassers und verwandter Flüssigkeiten, deren Zustandsänderungen sich in grofsem Abstande vom kritischen Punkte vollziehen, von den Volumänderungen absehen.

Für eine solche Flüssigkeit ist nun die spezifische Wärme c', wie wir früher zeigten, nahezu gleich c_p' und aufserdem nur wenig mit der Temperatur veränderlich. Speziell für Wasser konnten wir im vorigen Paragraphen diese Veränderlichkeit ganz vernachlässigen und finden alsdann mit $c' =$ Konst. aus (5)

$$Q' = q - q_1 = c'(\Theta - \Theta_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5a)$$

Für die Entropieänderung auf der inneren Grenzkurve ergibt sich weiterhin

$$S' - S_1 = \int_{\Theta_1}^{\Theta} \frac{dq}{\Theta} = c' \lg n \frac{\Theta}{\Theta_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6),$$

also eine im Wärmediagramm nach der Abszissenachse konvex verlaufende logarithmische Linie (Fig. 72). Da in diesem Diagramm die Subtangenten die spezifische Wärme selbst darstellen, so nimmt für $c' =$ Konst. die Tangente des Neigungswinkels der absoluten Temperatur proportional zu. Nun wissen wir anderseits aus dem Verlauf der Grenzkurve in der Nähe des

kritischen Punktes, dafs die spezifische Wärme in diesem Gebiete stark wächst und für den kritischen Punkt unendlich

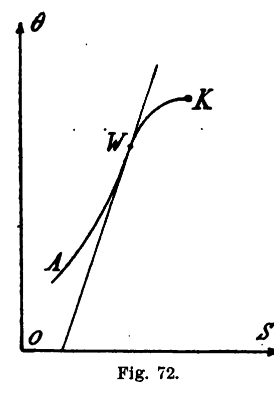


Fig. 72.

grofs wird, da dort die Isotherme die Grenzkurve berührt, nachdem sie innerhalb des Sättigungsgebietes mit der Kurve konstanten Druckes zusammenfallend zwei aneinander durch die Sättigungstemperatur gekettete Punkte der beiden Zweige der Grenzkurve verband. Daraus folgt sofort, dafs auch im Wärmediagramm die Tangente an die Grenzkurve im kritischen Punkte eine Parallele zur Abszissenachse sein wird, und dafs also die Entropiekurve der siedenden Flüssigkeit vor dem kritischen Punkte konkav verlaufen mufs. Da nun der Gesamtverlauf erfahrungsgemäfs stetig ist, so wird der konkave Teil KW der inneren Grenzkurve im Wärmediagramm mit dem konvexen AW durch einen Wendepunkt W verbunden sein, für welchen offenbar die Bedingung

$$\frac{d^2 S'}{d\Theta^2} = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (6a)$$

erfüllt ist. Mit

$$d S' = c' \frac{d\Theta}{\Theta} \quad \text{oder} \quad \frac{d S'}{d\Theta} = \frac{c'}{\Theta}$$

folgt aber hieraus

$$\frac{d\left(\frac{c'}{\Theta}\right)}{d\Theta} = 0 \quad \text{oder} \quad c' = a\,\Theta \quad \ldots \ldots \quad (6b),$$

worin a eine Konstante bedeutet. In der Nachbarschaft des Wendepunktes der inneren Grenzkurve wächst demnach die spezifische Wärme c' proportional der absoluten Siedetemperatur, unterhalb des Wendepunktes wächst sie langsamer, oberhalb dagegen rascher.

Auch für die äufsere Grenzkurve existieren im allgemeinen derartige Wendepunkte, und zwar nicht allein im Wärme- sondern auch im Arbeitsdiagramm. Für den Wendepunkt im Wärmediagramm gilt natürlich dieselbe Schlufsfolgerung, wie sie oben auf die innere Grenzkurve angewandt wurde,

d. h. wir haben hier analog, aber mit einer im allgemeinen negativen Konstanten β

$$\frac{d^2 S''}{d\Theta^2} = \frac{d\left(\frac{c''}{\Theta}\right)}{d\Theta} = 0, \quad \text{also} \quad c'' = \beta\Theta \quad . \; . \; . \quad (7)$$

Für Wasser und dessen Dampf liegen diese Wendepunkte der Grenzkurven im Wärmediagramm jedenfalls weit oberhalb des bis jetzt erforschten Gebietes, so dafs sie praktisch zunächst noch keine Rolle spielen.

Die zur Temperatursteigerung trocken gesättigten Dampfes auf der äufseren Grenzkurve nötige Wärmezufuhr folgt nunmehr aus Gl. (13a) des § 18 mit $x = 1$ zu

$$Q = \int_{\Theta_1}^{\Theta} c'' \, d\Theta = q - q_1 + r - r_1 - A \int_{p_1}^{p} (v'' - v') \, dp \quad . \quad (8),$$

worin das letzte Glied durch Planimetrieren des zwischen den Isobaren p und p_1 entsprechend Θ und Θ_1 liegenden Grenzgebietes zu ermitteln ist. Hat man, wie z. B. für Wasserdampf, eine empirische Formel für die Verdampfungswärme, so ist es allerdings bequemer, die Gl. (15) desselben Paragraphen zu benutzen, welche für $x = 1$ übergeht in

$$dQ = dq + \Theta \, d\left(\frac{r}{\Theta}\right) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

Für Wasserdampf fanden wir nun früher $r = 796{,}2 - 0{,}695\,\Theta$, also

$$\frac{r}{\Theta} = \frac{796{,}2}{\Theta} - 0{,}695; \quad d\left(\frac{r}{\Theta}\right) = -\frac{796{,}2}{\Theta^2} \, d\Theta$$

und damit wird aus (9) durch Integration bzw. mit $q - q_1 = \Theta - \Theta_1$

$$Q = q - q_1 - 796{,}2 \int_{\Theta_1}^{\Theta} \frac{d\Theta}{\Theta} = \Theta - \Theta_1 - 796{,}2 \, \mathrm{lgn} \, \frac{\Theta}{\Theta_1} \quad (9a)$$

Beachtet man weiter, dafs die Energiezunahme auf der äufseren Grenzkurve durch

$$A\,(U - U_1) = q - q_1 + \varrho - \varrho_1 = \Theta - \Theta_1 + \varrho - \varrho_1 \quad (10)$$

gegeben ist, so folgt für die Arbeit pro 1 kg trocken gesättigten Dampf sofort

$$A L_1 = Q - A(U - U_1) = -796{,}2 \lg n \frac{\Theta}{\Theta_1} - \varrho + \varrho_1 \qquad (11)$$

Es sei beispielsweise trocken gesättigter Dampf von $\vartheta = 175^\circ$C entsprechend $\Theta = 448^\circ$ absoluter Temperatur und einem Drucke von $p = 9{,}131$ kg/qcm gegeben; derselbe möge auf der Grenzkurve expandieren, bis er eine Temperatur von $\vartheta_1 = 100^\circ$ bzw. $\Theta_1 = 373^\circ$ bei atmosphärischem Druck $p_1 = 1{,}033$ kg/qcm erreicht hat. Alsdann erhalten wir zunächst aus der Dampftabelle XVI die entsprechenden inneren latenten Wärmen pro 1 kg Dampf

$$\varrho = 437{,}6, \quad \varrho_1 = 496{,}1, \quad \varrho - \varrho_1 = -58{,}5 \text{ WE}$$

und weiterhin

$$\lg n \frac{448}{373} = \lg n\, 1{,}2 = 0{,}182,$$

also

$$Q = 448 - 373 - 796{,}2 \cdot 0{,}182 = -70 \text{ WE}$$

$$A(U - U_1) = 448 - 373 + 437{,}6 - 496{,}1 = +16{,}5 \text{ WE}$$

$$A L_1 = -86{,}5 \text{ WE}, \quad L_1 = -36676 \text{ mkg}.$$

Bezüglich der Vorzeichen ist zu bemerken, dafs für die Expansion die Wärme Q zuzuführen ist, während die Arbeit $A L_1$ gewonnen wird, und die innere Energie des Dampfes dabei steigt. Bei der Kompression von 1,033 kg/qcm auf 9,133 kg/qcm liegt die Sache naturgemäfs genau umgekehrt.

Handelt es sich um nassen Dampf, so entspricht der eben untersuchten Zustandsänderung eine solche mit konstantem Dampfgehalt. Dieselbe ergibt sich leicht aus den Formeln des vorletzten Paragraphen, wenn man die Gröfse x als unveränderlich betrachtet und dann integriert. Da

$$v_x = v' + x(v'' - v') \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

ist, so erkennt man, dafs die Kurve konstanter Dampfmenge sofort durch proportionale Teilung aller Parallelen zur v-Achse innerhalb des Grenzgebietes im Arbeitsdiagramm gewonnen werden kann. Differenziert man (12) mit $x =$ Konst. und vernachlässigt wie früher die Veränderlichkeit des spezifischen Flüssigkeitsvolumens, so folgt nach Multiplikation mit p

$$p\, dv_x = x p\, dv''$$

oder, wenn L_x die Arbeit auf der Kurve $x =$ Konst. und L_1 diejenige der äufseren Grenzkurve, d. h. für $x = 1$ bedeutet, auch

$$dL_x = x\,dL_1 \quad \text{bzw.} \quad L_x = x\,L_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Der letztgenannte Ausdruck für die zu dieser Zustandsänderung nötigen Wärmemenge ergibt sich aus den Gl. (12) und (14) des vorletzten Paragraphen zu

$$d\,Q = A\,(dU + d\,L_x) = dq + x\,d\varrho + A\,x\,d\,L_1$$

bzw.

$$Q = q - q_1 + x\,(\varrho - \varrho_1 + A\,L_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14),$$

worin die Gröfsen q, q_1, ϱ, ϱ_1 durch die Temperaturen aus der Dampftabelle bestimmt sind, während sich L_1 aus der Zustandsänderung längs der Grenzkurve bzw. für Wasserdampf aus der obigen Gl. (11) berechnet. Der Verlauf der äufseren Grenzkurve selbst für diesen Körper läfst sich übrigens, wie Zeuner gezeigt hat, innerhalb des technisch wichtigen Intervalles von 0,5 bis 15 kg/qcm absoluten Druckes durch die Gleichung

$$p\,v''^{\mu} = C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

darstellen, worin $\mu = 1{,}065$ zu setzen wäre. Daraus erkennt man aber, dafs die Grenzkurve etwas steiler verläuft als die ihr häufig substituierte Hyperbel $p\,v = C$, welche nur als ganz rohe Annäherung bei Überschlagsrechnungen gebraucht werden sollte.

Die Adiabate eines Gemisches aus Dampf und siedender Flüssigkeit ist durch die Unveränderlichkeit der Entropie S gekennzeichnet. Setzen wir also in Gl. (16a) des § 18 $S = S_1$, so erhalten wir

$$S' + \frac{x\,r}{\Theta} = S_1' + \frac{x_1\,r_1}{\Theta_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16),$$

worin die Werte

$$S' = \int_0^{\vartheta} \frac{dq}{\Theta}, \quad S_1' = \int_0^{\vartheta_1} \frac{dq}{\Theta}, \quad \frac{r}{\Theta} \quad \text{und} \quad \frac{r_1}{\Theta_1}$$

aus den Dampftabellen für die Temperaturen Θ und Θ_1 zu entnehmen sind. Die Gl. (16) dient hiernach zur Berechnung der spezifischen Dampfmenge x, wenn die entsprechende x_1 für den Anfangszustand gegeben ist. Damit ist aber auch nach Gl. (12) das spezifische Volumen des Gemisches für jedes x bestimmt, so dafs der punktweisen Konstruktion der Adiabate nichts mehr

im Wege steht. Ebenso ergibt sich auch die Änderung der Energie des Gemisches zu

$$A\,(U - U_1) = q - q_1 + x\varrho - x_1\varrho_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17),$$

worin alle Gröfsen aufser den x wieder aus der Dampftabelle hervorgehen. Da nun allgemein

$$Q = A\,(U - U_1) + A\,L$$

ist, so folgt für die Adiabate mit $Q = 0$ auch die Arbeit

$$A\,L = A\,(U_1 - U) = q_1 - q + x_1\varrho_1 - x\varrho \quad . \quad . \quad (18),$$

so dafs wir nicht erst die Druckkurve zu planimetrieren brauchen. Schreibt man nun die Gl. (16) nach dem Vorgange von Zeuner in der Form

$$(x - x_1)\frac{r}{\Theta} = S_1' - S' - x_1\left(\frac{r}{\Theta} - \frac{r_1}{\Theta_1}\right) \quad . \quad . \quad (16a)$$

und beachtet, dafs mit steigender Temperatur S' wächst, $\frac{r}{\Theta}$ dagegen abnimmt, so hat man für einen Expansionsvorgang von Θ_1 auf Θ also $\Theta_1 > \Theta$

$$S_1' - S' > 0\,, \quad \frac{r}{\Theta} - \frac{r_1}{\Theta_1} > 0$$

und demnach kann die Differenz $x - x_1 \gtrless 0$ sein, je nach der anfänglichen spezifischen Dampfmenge x_1. Ist z. B. $x_1 = 0$, so wird

$$x = (S_1' - S')\frac{\Theta}{r} > 0$$

und für $x_1 = 1$, wenigstens bei Wasserdampf,

$$(x - 1)\frac{r}{\Theta} = S_1' - S' - \left(\frac{r}{\Theta} - \frac{r_1}{\Theta_1}\right) < 0,$$

also $x < 1$. Wir erkennen hieraus, dafs siedendes Wasser bei adiabatischer Expansion Dampf entwickelt, während trocken gesättigter Dampf hierbei sich teilweise niederschlägt. Daraus folgt, dafs es für je zwei Temperaturen Θ_1 und Θ eine Adiabate geben mufs, für welche die anfängliche und schliefsliche spezifische Dampfmenge x einander gleich ausfallen. Diese Adiabate fällt aber nicht etwa mit der Kurve konstanter Dampfmenge x zusammen, wie man vermuten könnte, sondern schneidet dieselbe nur in

den beiden Punkten $x\Theta$ und $x\Theta_1$, da bei der Expansion mit konstanter Dampfmenge Wärme zuzuführen ist, auf der Adiabate dagegen nicht.

Wir fassen wieder für Wasserdampf, wie oben, eine Expansion von $\vartheta_1 = 175^\circ$ auf $\vartheta = 100^\circ$ C ins Auge und wollen zunächst für eine Reihe von anfänglichen spezifischen Dampfmengen die am Schlusse sich ergebenden berechnen. Für diese beiden Temperaturen erhalten wir aus der Dampftabelle XVI für

$$\vartheta_1 = q_1 = 175, \quad \frac{r_1}{\Theta_1} = 1{,}0823, \quad S_1' = 0{,}4953, \quad \varrho_1 = 437{,}6$$

$$\vartheta = q = 100, \quad \frac{r}{\Theta} = 1{,}4397, \quad S' = 0{,}3121, \quad \varrho = 496{,}1.$$

Eingesetzt in Gl. (16) gibt dies

$$x = \frac{0{,}4953 - 0{,}3121 + x_1\, 1{,}0823}{1{,}4397} = 0{,}127 + x_1\, 0{,}752,$$

also für

$x_1 = 0$	0,25	0,5	0,75	1
$x = 0{,}127$	0,315	0,503	0,691	0,879.

Hieraus folgt, wie schon von Zeuner bemerkt wurde, dafs ein Wasserdampfgemisch bei adiabatischer Expansion im allgemeinen weiter verdampft, wenn anfänglich das Wasser im Überschusse war, dagegen bei anfänglich überschüssiger spezifischer Dampfmenge sich teilweise niederschlägt.

Für das Äquivalent der mechanischen Arbeitsleistung bzw. die Abnahme der Energie des Gemisches folgt weiter aus (18) für unseren Fall

$$A\,L = 175 - 100 + x_1\, 437{,}6 - x \cdot 496{,}1,$$

oder wegen der obigen Beziehung für x

$$A\,L = 12{,}0 + x_1 \cdot 64{,}5,$$

also für

$x_1 = 0$	0,25	0,5	0,75	1
$A\,L = 12{,}0$	28,1	44,3	60,4	76,5 WE
$L = 5088$	11 914	18 783	25 610	32 436 m/kg.

Der Vergleich der letzten Zahl mit dem Absolutbetrage der Arbeit auf der Grenzkurve im früheren Beispiel ergibt sofort, dafs die Adiabate steiler als diese verlaufen mufs. Komprimiert man demnach ein Gemisch mit geringem Flüssigkeitsgehalt, so wird die Adiabate an irgend einem Punkte die äufsere Grenzkurve treffen, für den sich aus Gl. (16) gerade $x = 1$ ergibt.

Setzt man die Kompression fort, so würde man aus dieser Gleichung Werte von $x > 1$ erhalten, welche naturgemäfs keinen Sinn mehr haben. Es geht daraus nur hervor, dafs das spezifische Volumen des Dampfes gröfser als das dem zugehörigen Drucke entsprechende Sättigungsvolumen geworden, der Dampf also überhitzt worden ist. Bei der Behandlung der überhitzten Dämpfe werden wir nicht nur hierauf zurückkommen, sondern auch die Frage zu erörtern haben, ob neben der soeben besprochenen umkehrbaren Adiabate innerhalb des Sättigungsgebietes nicht noch irreversible Zustandsänderungen ohne äufsere Wärmezufuhr auftreten können.

Für die praktische Verwendung der Adiabate ist es nicht ohne Bedeutung, dafs sich deren Gleichung, wenigstens bei anfänglich überschüssiger spezifischer Dampfmenge x_1 angenähert durch

$$p v^{\varkappa} = C$$

darstellen läfst, wobei der Exponent nach Zeuner durch

$$\varkappa = 1{,}035 + 0{,}1\, x_1$$

gegeben ist. Die Gültigkeit dieser Näherungsformel erstreckt sich von $x_1 = 0{,}7$ bis 1; sie ergibt für anfänglich trocken gesättigten Dampf $\varkappa = 1{,}135$, ein Wert, den wir schon bei der Behandlung des Ausflusses von Wasserdampf im Verein mit Gasen in § 10 benutzt haben.

Von erheblich geringerer Bedeutung gegenüber der Adiabate ist die Isodyname nasser Dämpfe, welche wir nur der Vollständigkeit halber erwähnen. Für dieselbe ist $dU = 0$ oder $U = U_1$, also bestimmt sich nach Gl. (14a) § 18 die schliefsliche spezifische Dampfmenge x aus der anfänglichen bei vorgelegten Temperaturen durch

$$q + x\varrho = q_1 + x_1 \varrho_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19),$$

und folglich das spezifische Volumen

$$v_x = v' + x(v'' - v') = v' + \frac{q_1 - q + x_1 \varrho_1}{\varrho}(v'' - v') \quad . \quad (20)$$

Die von aufsen zugeführte Wärme Q ist hierbei identisch mit dem Äquivalent der geleisteten Arbeit, also hat man auch

$$Q = AL = A\int p\, dv'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Das Integral bestimmt sich durch Planimetrieren der Zustandskurve, deren einzelne Punkte mit Hilfe der Gl. (20) leicht konstruiert werden können.

Wichtiger, auch vom technischen Gewichtspunkte aus, erweist sich die Zustandsänderung bei konstantem Volumen, zu der wir jetzt übergehen. Für dieselbe hat man wegen $dL = 0$

$$dQ = A\,dU,$$

mithin nach Gl. (14) des § 18

$$dQ = dq + d(x\varrho)$$

oder

$$Q = q - q_1 + x\varrho - x_1\varrho_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

Nun ist aber wegen der Gleichheit des Anfangs- und Endvolumens

$$v' + x(v'' - v') = v_1' + x_1(v_1'' - v_1')$$

oder, wenn wir angenähert $v_1' = v'$ setzen,

$$x = x_1 \frac{v_1'' - v'}{v'' - v'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23),$$

womit (22) übergeht in

$$Q = q - q_1 + x_1\left(\frac{v_1'' - v'}{v'' - v'}\,\varrho - \varrho_1\right) \quad . \quad . \quad . \quad (22\,\text{a}),$$

oder auch

$$Q = q - q_1 + x_1(v''_1 - v')\left(\frac{\varrho}{v'' - v'} - \frac{\varrho_1}{v_1'' - v'}\right) \quad . \quad (22\,\text{b})$$

Gehen wir nochmals zu den Differentialen zurück, so folgt hieraus für die spezifische Wärme c_v bei konstantem Volumen

$$c_v = \frac{dQ}{d\Theta} = \frac{dq}{d\Theta} + x_1(v'' - v')\frac{d}{d\Theta}\left(\frac{\varrho}{v'' - v'}\right) \quad . \quad . \quad (24)$$

Nun ist aber wegen $\varrho = r - Ap(v'' - v')$

$$\frac{\varrho}{v'' - v'} = \frac{r}{v'' - v'} - Ap$$

und nach Elimination von $v'' - v'$ mit Hilfe der Clapeyronschen Gleichung

$$\frac{\varrho}{v'' - v'} = A\left(\Theta\frac{dp}{d\Theta} - p\right),$$

oder

$$\frac{d}{d\Theta}\left(\frac{\varrho}{v''-v'}\right) = A\Theta\,\frac{d^2 p}{d\Theta^2},$$

so dafs wir auch mit $dq = c'\,d\Theta$ schreiben dürfen

$$c_v = \frac{dQ}{d\Theta} = c' + Ax_1\,(v''-v')\,\Theta\,\frac{d^2 p}{d\Theta^2} \quad . \quad . \quad (24a)$$

Für trocken gesättigten Dampf gehen diese Formeln über in

$$c_v = c' + (v''-v')\,\frac{d}{d\Theta}\left(\frac{\varrho}{v''-v'}\right) = c' + A\,(v''-v')\,\Theta\,\frac{d^2 p}{d\Theta^2} \quad . \quad (25)$$

Ermittelt man den Differentialquotienten $\frac{d}{d\Theta}\left(\frac{\varrho}{v''-v'}\right)$, was in erster Annäherung stets erlaubt ist, aus der Wasserdampftabelle durch Bildung von Differenzen, so erhält man z. B. die nachstehenden Werte für

ϑ	=	100°	150°	200°
c_v	=	16,7	12,6	5,0,

während die spezifische Wärme für konstanten Druck innerhalb des Sättigungsgebietes stets $c_p = \infty$ ist. So überraschend die Gröfse der erhaltenen Werte von c_v ist, so deutet doch schon der Umstand, dafs c_p unmittelbar mit dem Überschreiten der Grenzkurve im Überhitzungsgebiet endliche Werte annimmt, wie wir noch sehen werden, darauf hin, dafs man nicht berechtigt ist, aus den gewonnenen Resultaten Schlüsse auf die Gröfse c_v aufserhalb des Sättigungsgebietes zu ziehen. Der Grund für die hohen Werte von c_v und ihre enorme Steigerung bei abnehmender Siedetemperatur liegt übrigens einfach in dem Umstande, dafs mit der Erwärmung bei konstantem Volumen bis zur Grenzkurve ein um so stärkeres Ansteigen von x, also immer eine um so intensivere Verdampfung stattfindet, je flacher die Grenzkurve verläuft, siehe Fig. 73. Wie grofs diese Zunahme bei

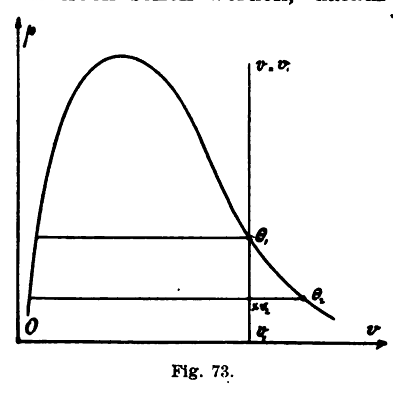


Fig. 73.

einer Erwärmung zwischen zwei vorgelegten Sättigungstemperaturen ist, ergibt sich ohne weiteres durch Eintragen der Kurven konstanten Volumens in das Arbeitsdiagramm und wird besonders anschaulich, wenn dasselbe noch die Kurven konstanter Dampfmenge enthält.

Mit Hilfe der Gl. (23) findet sich auch aus Gl. (16) des § 18 die Entropieänderung bei konstantem Volumen zu

$$S - S_1 = S' - S_1' + x_1 (v_1'' - v') \left\{ \frac{r}{\Theta (v'' - v')} - \frac{r_1}{\Theta_1 (v_1'' - v')} \right\}. \quad (26)$$

Von den vorstehenden Formeln hat nun Zeuner eine bemerkenswerte und technisch wichtige Anwendung gemacht. Er betrachtet nämlich das Verhalten eines nach aufsen abgeschlossenen Dampfkessels, dem fortwährend Wärme zugeführt wird, wie es z. B. beim Anheizen geschieht. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um die Steigerung des Druckes mit der zeitlich gleichförmig gedachten Wärmezufuhr durch die Feuerung. Der Umstand, dafs die Wärme unmittelbar nur an den Wasserinhalt des Kessels übertragen wird, spielt für die Beurteilung des Vorgangs nach den obigen Formeln solange keine Rolle, als man voraussetzen darf, dafs zwischen Wasser und Dampf kein nennenswerter Temperaturunterschied besteht, da andernfalls nicht umkehrbare Wärmeübergänge sich einstellen müfsten. Dagegen vereinfacht sich das Problem gegenüber der allgemeinen Zustandsänderung bei konstantem Volumen durch die Überlegung, dafs die spezifische Dampfmenge, d. h. das Verhältnis des im Dampfraum befindlichen Dampfes zum Inhalte des Wasserraums unter allen Umständen praktisch ganz minimal ausfällt und dafs auch die Änderung des Dampfrauminhaltes gegenüber der Wassererwärmung keine Rolle spielt. Ist z. B. der Dampfraum eines Kessels $\frac{1}{n}$ des Wasserraumes, so ist das Flüssigkeitsvolumen bei G kg Gesamtinhalt $(1 - x) G v'$ und das Dampfvolumen $x G v''$, mithin

$$n x G v'' = (1 - x) G v'$$

oder

$$x (n v'' - v') = v',$$

oder indem man v' gegen $n v''$ vernachlässigt

$$x = \frac{1}{n} \frac{v'}{v''}.$$

Hat der Dampfkessel eine anfängliche Temperatur von $\vartheta = 100^0$, so ist $v' = 0{,}00104$, $v'' = 1{,}676$ cbm, und man erhält für

$$\frac{1}{n} = \quad \frac{1}{2} \qquad \frac{1}{3} \qquad \frac{1}{4}$$

$$x_1 = \quad 0{,}0003 \quad 0{,}0002 \quad 0{,}00015$$

Da nun in Gl. (22a) der Faktor von x_1 ungefähr von gleicher Gröfsenordnung ist, wie der Zuwachs der Flüssigkeitswärme $q - q_1$, so erkennt man, dafs infolge der soeben ermittelten verschwindenden Werte der spezifischen Dampfmengen das zweite Glied überhaupt für die Wärmeaufnahme belanglos wird und man sich mit der Annäherung pro 1 kg

$$dQ = dq = c' d\Theta,$$

bzw. für den Kesselinhalt von G kg mit

$$dQ' = Gc' d\Theta = Gc' \frac{d\Theta}{dp} dp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22c)$$

vollkommen begnügen darf. Daraus folgt aber auch

$$\frac{dp}{dQ'} = \frac{1}{Gc'} \frac{dp}{d\Theta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22d),$$

worin $\frac{dp}{d\Theta}$ die Drucksteigerung auf der Spannungskurve darstellt. Da nun laut Voraussetzung die Wärmezufuhr gleichförmig erfolgt, aber auch nach (22c) die Temperatur proportional der Zeit zunimmt, so steigt hiernach der Kesseldruck unabhängig von dem Verhältnis des Dampfraumes zum Gesamtvolumen nach der Spannungskurve an, und zwar um so langsamer, je gröfser der Wasserinhalt des Kessels ist. Versuche von Fairbairn (1853) an einem Lokomotivkessel haben diese theoretische Schlufsfolgerung vollkommen bestätigt.

Zum Schlusse wollen wir noch die polytropische Zustandsänderung nasser Dämpfe untersuchen, welche für die Durchführung von Idealprozessen an Wärmemaschinen von Bedeutung ist. Diese kennzeichnet sich dadurch, dafs eine der Temperaturänderung des arbeitenden Körpers selbst proportionale Wärmemenge zugeführt wird, so dafs wir in der Gleichung (15) des vorletzten Paragraphen

$$dQ = dq + \Theta d\left(\frac{xr}{\Theta}\right)$$

$$dQ = c\,d\Theta \quad \ldots\ldots\ldots \quad (27)$$

zu setzen haben. Beachten wir ferner, dafs $dq = c'\,d\Theta$, so folgt hieraus

$$(c - c')\frac{d\Theta}{\Theta} = d\left(\frac{xr}{\Theta}\right) \quad \ldots\ldots \quad (28),$$

oder mit $c' =$ Konst.

$$(c - c')\,\mathrm{lgn}\,\frac{\Theta}{\Theta_1} = \frac{xr}{\Theta} - \frac{x_1 r_1}{\Theta_1}, \quad \ldots \quad (28a)$$

so dafs also auch hier, wie bei der Adiabate, eine punktweise Konstruktion der Druckkurve leicht durchgeführt werden kann. Die gesamte Wärmezufuhr folgt aus (27) pro 1 kg zu

$$Q = c\,(\Theta - \Theta_1) \quad \ldots\ldots \quad (27a)$$

und der Zuwachs an innerer Energie

$$A\,(U - U_1) = q - q_1 + x\varrho - x_1\varrho_1$$

oder wegen (28a)

$$A\,(U - U_1) = c'\,(\Theta - \Theta_1) + (c - c')\,\Theta\frac{\varrho}{r}\,\mathrm{lgn}\frac{\Theta}{\Theta_1} + x_1\frac{r_1}{\Theta_1}\left(\Theta\frac{\varrho}{r} - \Theta_1\frac{\varrho_1}{r_1}\right) \quad (29)$$

Für die Arbeitsleistung ergibt sich durch Subtraktion von (27a) und (29)

$$AL = (c - c')\left(\Theta - \Theta_1 - \Theta\frac{\varrho}{r}\,\mathrm{lgn}\,\frac{\Theta}{\Theta_1}\right) - x_1\frac{r_1}{\Theta_1}\left(\Theta\frac{\varrho}{r} - \Theta_1\frac{\varrho_1}{r_1}\right) \quad (30),$$

während die Entropiezunahme aus (27) nach Division mit Θ und Integration

$$S - S_1 = \int\frac{dQ}{\Theta} = c\,\mathrm{lgn}\,\frac{\Theta}{\Theta_1} \quad \ldots\ldots \quad (31)$$

wird.

§ 21. Nicht umkehrbare Zustandsänderungen nasser Dämpfe.

Expansion ohne Wärmegleichgewicht zwischen dem flüssigen und dampfförmigen Bestandteil eines Gemisches, Pseudo-Adiabate. Abdrosselung nasser Dämpfe. Rasche Strömung und Ausflufs von Dampfgemischen, kritischer Mündungsdruck. Ausflufs siedenden Wassers.

Vorgänge, welche von reinen, arbeitslosen Wärmeübertragungen begleitet sind bzw. in deren Verlaufe einmal gewonnene

mechanische Arbeit ganz oder teilweise wieder in Wärme zurückverwandelt wird, sind ganz allgemein als nicht umkehrbar oder irreversibel zu bezeichnen. Im Gegensatz zu homogenen Körpern, z. B. Gasen, kommen nun bei Dämpfen auch solche Zustandsänderungen als technisch wichtig in Betracht, bei denen zwischen dem dampfförmigen und flüssigen Bestandteil kein Wärmegleichgewicht mehr besteht, woraus naturgemäſs zwischen diesen Bestandteilen des Körpers reine Wärmeübergänge resultieren.

Als ersten derartigen Vorgang betrachten wir die Expansion eines nach auſsen wärmedicht in einem Zylinder mit axial verschiebbaren Kolben abgeschlossenen Gemisches, von welchem lediglich der dampfförmige Bestandteil Arbeit leistet. Dabei wird, wie wir im letzten Paragraphen gesehen haben, Flüssigkeit ausgeschieden, d. h. die spezifische Dampfmenge x des Gemisches um dx vermindert. Nimmt nun die Flüssigkeit im Betrage von $(1 - x)$ kg pro 1 kg des Gemisches, nachdem sie sich etwa an den Zylinderwandungen niedergeschlagen hat, infolge ihrer nur mehr geringen Berührungsfläche mit dem Dampfe nicht an dessen Zustandsänderung teil, so wird ihre Temperatur durch den Zugang von dx mit dem Wärmeinhalte $q\,dx$ natürlich verändert, ohne daſs dies auf die Zustandsänderung des restierenden Dampfgehaltes von irgendwelchem Einfluſs sein soll. Den ganzen Vorgang, der zugleich den ungünstigsten Verlauf der Druckkurve des Dampfes in unseren Dampfmaschinen darstellt, wollen wir als eine pseudo-adiabatische Expansion bezeichnen.

Die rechnerische Verfolgung dieses ganzen Vorganges ergibt sich sofort aus der Überlegung, daſs der Dampfgehalt x stets trocken gesättigt bleibt, d. h. daſs ihm bei der Expansion eine Wärmemenge $x c'' d\Theta$ zuzuführen ist. Diese Wärmemenge kann aber nur von dem ausscheidenden Flüssigkeitselement dx herrühren, durch dessen Kondensation $r\,dx$ WE frei werden. Wir haben mithin mit Rücksicht auf die Vorzeichen von dx und $d\Theta$

$$x c'' d\Theta + r\,dx = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

oder

$$\frac{dx}{x} = -\frac{c''}{r} d\Theta$$

bzw. nach Integration

$$\lg n \frac{x}{x_1} = -\int_{\Theta_1}^{\Theta} \frac{c'' \, d\Theta}{r} \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

Da unter dem Integralzeichen nur bekannte Temperaturfunktionen stehen, so bietet die Auswertung dieser Formel keine Schwierigkeit, während ihre Ergebnisse unmittelbar auf die punktweise Konstruktion der Pseudo-Adiabate führen, deren Planimetrierung im pv-Diagramm alsdann die geleistete Arbeit L ergibt. Da nach aufsen hin keine Wärme abgegeben wurde, so ist diese Arbeit gleichzeitig identisch mit der Abnahme der Energie U des ganzen Gemisches einschliefslich des niedergeschlagenen Wassers. Nun kennt man auch den Wert U_1 im Anfangszustande des ganzen Systems, für den der Flüssigkeitsgehalt, sofern er schon vorhanden, im allgemeinen noch dieselbe Temperatur besitzen wird, wie der dampfförmige Bestandteil, und zwar ist

$$A U_1 = q_1 + x_1 \varrho_1 \quad \ldots \ldots \quad (3),$$

wenn wir den Energieinhalt der Flüssigkeit von 0° C willkürlich gleich Null setzen. Alsdann aber haben wir auch für den Endzustand, in welchem $(1 - x)$ kg Flüssigkeit mit der Temperatur ϑ_0 bzw. der Flüssigkeitswärme $(1 - x)\, q_0$ und x kg Dampf von der Temperatur ϑ entsprechend Θ mit der Energie $x\,(q + \varrho)$ vorhanden sind

$$A U = (1 - x)\, q_0 + x\,(q + \varrho) \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

Die Differenz von (3) und (4) ergibt nunmehr das negative Arbeitsäquivalent

$$-A L = (1 - x)\, q_0 + x\,(q + \varrho) - q_1 - x_1 \varrho_1 \quad \ldots \quad (5)$$

und kann, da die Werte von q, ϱ, q_1, ϱ_1 sowie x_1 gegeben sind, während x sich aus (2) und $A L$ durch Planimetrieren der Druckkurve bestimmt, zur Berechnung von $q_0 = \vartheta_0$, d. h. der Temperatur der schliefslich vorhandenen Flüssigkeit dienen. Die unmittelbare Berechnung dieser Gröfse durch Einsetzen der Gröfse dx und x aus (1) und (2) in die Mischungsformel würde dagegen auf unüberwindliche analytische Schwierigkeiten führen, welche durch das obige Verfahren gänzlich vermieden werden. Bevor wir zu einem speziellen Beispiele übergehen, wollen wir noch die Gl. (2) für Wasserdampf intregrieren, und zwar mit

Hilfe der im vorletzten Paragraphen erhaltenen empirischen Formeln

$$c' = 1, \quad c'' = 1 - \frac{796,2}{\Theta}, \quad r = 796,2 - 0,695\,\Theta.$$

Eingesetzt in (2) ergeben dieselben

$$\lg n \frac{x}{x_1} = -\int_{\Theta_1}^{\Theta} \frac{c''}{r}\, d\Theta = \lg n \frac{\Theta}{\Theta_1} + 0,439 \lg n \frac{796,2 - 0,695\,\Theta}{796,2 - 0,695\,\Theta_1},$$

oder

$$\lg n \frac{x}{x_1} = \lg n \frac{\Theta}{\Theta_1} + 0,439 \lg n \frac{r}{r_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2a),$$

bzw.

$$\frac{x}{x_1} = \frac{\Theta}{\Theta_1}\left(\frac{r}{r_1}\right)^{0,439} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2b)$$

Die schliefslich spezifische Dampfmenge eines nach der Pseudo-Adiabate expandierenden Gemisches ist demnach der anfänglichen direkt proportional. Daraus folgt, dafs, um eine möglichst grofse Arbeitsleistung zu erzielen, der anfängliche Wassergehalt des Gemisches tunlichst klein sein sollte, eine Regel, die in der Praxis der Dampfmaschinen auch durch Anbringen von Wasserabscheidern in der Dampfleitung unmittelbar vor dem Arbeitszylinder befolgt wird.

Expandiert dann der Dampf nach der Pseudo-Adiabate entsprechend unseren früheren Beispielen von $\vartheta_1 = 175^{\circ}$ C auf $\vartheta = 100^{\circ}$ C, so hat man

$$\Theta_1 = 448, \quad r_1 = 484,9$$
$$\Theta = 373, \quad r = 537,0$$

mithin nach (2b)

$$x = 0,871\, x_1$$

oder für

$x_1 = 0$	0,25	0,5	0,75	1
$x = 0$	0,218	0,435	0,653	0,871.

Wir erhalten also, wie zu erwarten, durchweg niedere spezifische Dampfmengen als bei der umkehrbaren Adiabate (siehe § 20), wenn auch für anfänglich trocken gesättigten Dampf der Unterschied nur sehr gering ausfällt. Planimetriert man die in Fig. 74 schraffierte Fläche, so ergibt sich für die Expansionsarbeit bei anfänglich trocken gesättigtem Dampf, also $x_1 = 1$

$$L = 31\,843 \text{ m/kg} \quad \text{oder} \quad AL = 75,1 \text{ WE}$$

Setzen wir schliefslich diesen letzten Betrag in Gl. (5) ein, so ergibt sich mit $q = 100$, $\varrho = 496{,}1$, $q_1 = 175$, $\varrho_1 = 437{,}6$ und $x_1 = 1$, bzw. $x = 0{,}871$ schliefslich die Flüssigkeitswärme bzw. Temperatur des während der Expansion ausgeschiedenen Wassers zu

$$q_0 = 150 \text{ WE}, \quad \text{also} \quad \vartheta_0 = 150^\circ \text{ C}.$$

Da nun der schliefsliche Druck in unserem Falle entsprechend $\vartheta = 100^\circ$ mit dem der Atmosphäre übereinstimmt, so ist das ausgeschiedene Wasser überhitzt und wird zweifellos das Bestreben haben, teilweise wieder zu verdampfen. Diese Erscheinung nun läfst sich in der Tat in den Zylindern der Dampfmaschinen sowohl gegen Schlufs der Expansion, besonders aber während des darauffolgenden Hinausschiebens des Arbeitsdampfes beobachten. Allerdings spielt hierbei, worauf wir erst später eingehen können, auch der Wärmeaustausch mit den Zylinderwandungen eine gewisse Rolle, so dafs die hier behandelte pseudo-adiabatische Expansion im wesentlichen einen Grenzfall darstellt.

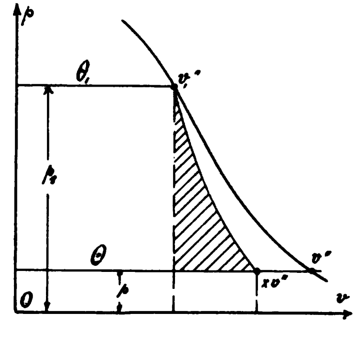


Fig. 74.

Wir gehen nun zu einer anderen irreversiblen Zustandsänderung über, welche man wohl auch als Drosselung des Dampfes bezeichnet. Hierbei wird der Druck einer in langsamer stationärer Bewegung, deren kinetische Energie als belanglos vernachlässigt werden kann, begriffenen Dampfmenge durch Einschaltung eines Hindernisses, z. B. eines nur wenig geöffneten Ventils, erniedrigt. Die zum Durchströmen des Ventils nötige, durch die Druckdifferenz selbst bedingte hohe Geschwindigkeit bzw. die derselben entsprechende kinetische Energie wird durch die Bewegungswiderstände vernichtet bzw. wieder in Wärme zurückverwandelt, so dafs wir es nur noch mit statischen Energiegröfsen zu beiden Seiten des Hindernisses zu tun haben. Findet weiterhin zwischen den beiden Strömungsquerschnitten A und B, Fig. 75a, denen die Zustände $p_1 v_1 U_1$ bzw. $p v U$ entsprechen mögen, weder eine Arbeitsleistung noch

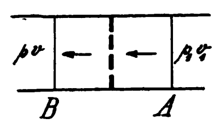


Fig. 75 a.

eine Wärmezufuhr oder Ableitung statt, so haben wir unter Vernachlässigung der kinetischen Stromenergie nach § 12 Gl. (3)

$$U + p v = U_1 + p_1 v_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Das ist aber dieselbe Formel, die wir schon im § 19 als Grundlage der Frankschen Bestimmung der latenten Wärme kennen gelernt haben, so dafs auch diesen Versuchen lediglich eine Drosselung zugrunde lag. Führen wir in Gl. (6) die Werte für U und v mit den spezifischen Dampfmengen x ein, so erhalten wir mit $\varrho + Ap\,(v'' - v') = r$

$$q + x r + A p v' = q_1 + x_1 r_1 + A p_1 v_1' \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

analog der Gl. (8) in § 19. Für praktische Zwecke ist es meist zulässig, von der sehr kleinen Flüssigkeitsarbeit $p_1 v_1' - p v'$ bzw. deren Äquivalent gegenüber den viel gröfseren anderen Gliedern abzusehen, womit sich (7) vereinfacht in

$$q + x r = q_1 + x_1 r_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7a)$$

oder

$$x = \frac{q_1 - q}{r} + x_1 \frac{r_1}{r} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7b)$$

Für Wasserdampf können wir auch mit $q = \vartheta$ und $r = 606{,}5 - 0{,}695\,\vartheta$ hierfür schreiben

$$x - x_1 = \frac{\vartheta_1 - \vartheta}{r}\,(1 - 0{,}695\,x_1) \sim \cdot \frac{\vartheta_1 - \vartheta}{r}\,(1 - 0{,}7\,x_1) \quad (7c),$$

woraus, da stets $x_1 < 1$, also $1 - 0{,}695\,x_1 > 0$ sein mufs, hervorgeht, dafs bei der Drosselung nassen Dampfes, wobei $p_1 > p$, also auch $\vartheta_1 > \vartheta$ ist, die spezifische Dampfmenge zunimmt. Die bei den Frankschen Versuchen auftretende Verdampfung aus anfänglich reiner Flüssigkeit, d. h. für $x_1 = 0$, ist naturgemäfs nur ein spezieller Fall dieser Erscheinung, welche somit zur Trocknung des Dampfes ohne Abscheidung von Wasser benutzt werden kann. Hiervon macht man in der Tat gelegentlich in der Technik Gebrauch, wobei das Einlafsventil am Dampfzylinder sich zwanglos zur Drosselung darbietet.

Allerdings kann die Wirkung dieses Verfahrens bei mäfsigen Druck- und Temperaturdifferenz nur eine sehr schwache sein, da der Wert von r in Gl. (7c) für Wasserdampf den Betrag der Temperaturdifferenz vielfach übertrifft.

Ist z. B. Dampf von $\vartheta_1 = 175^\circ$, also $p_1 = 9{,}133$ kg/qm absolutem Druck gegeben, und soll derselbe abgedrosselt werden auf $\vartheta = 165^\circ$ mit $p = 7{,}17$ kg/qm, so ist hierfür mit $r = 491{,}8$ WE, nach Gl. (7 c)

$$x - x_1 = 0{,}0203 - 0{,}0141\, x_1$$

also für

$x_1 = 0$	0,25	0,5	0,75	1
$x = 0{,}0203$	0,267	0,513	0,760	1,006.

Die letzte Zahl $x = 1{,}006$ hat natürlich unmittelbar keinen Sinn, sondern besagt nur, dafs der anfänglich trocken gesättigte Dampf durch die Drosselung sich überhitzt hat, ein Vorgang, auf den wir bei der Besprechung der überhitzten Dämpfe noch zurückzukommen haben. Übrigens erkennt man aus den vorstehenden Resultaten, dafs die trocknende Wirkung der Drosselung um so stärker hervortritt, je gröfser der anfängliche Wassergehalt war; es liegt dies einfach daran, dafs die Dampfbildung hierbei vorwiegend auf Kosten der Flüssigkeitswärme dieses Wassergehaltes erfolgt.

Handelt es sich um sehr rasche Strömungen, wie sie z. B. beim Ausflusse aus Mündungen bzw. durch Ansatzrohre mit konstantem oder in der Bewegungsrichtung veränderlichem Querschnitt auftreten, so haben wir wie bei Gasen die beiden Fälle zu unterscheiden, für welche die Bewegungswiderstände vernachlässigt werden dürfen oder nicht. Im ersten Falle, d. h. beim Ausflusse durch gut abgerundete Mündungen, würde, wie schon bei Gasen (siehe § 10), die Expansion sich genau nach der Adiabate vollziehen, und daher ein Teil des Dampfes niedergeschlagen werden, wie wir im vorigen Paragraphen gesehen haben. Von den beiden Gleichungen für diesen Vorgang, nämlich

$$S' + x\frac{r}{\Theta} = S_1' + x_1\frac{r_1}{\Theta_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

und

$$U + pv + \frac{u^2}{2g} = U_1 + p_1 v_1 + \frac{u_1^2}{2g} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9),$$

worin u die schliefsliche und u_1 die dem Zustande U_1, $p_1 v_1$ zugehörige Geschwindigkeit bedeutet, geht die letztere mit Hilfe der Volumina

$$v = v' + x(v'' - v') \quad \text{und} \quad v_1 = v_1' + x_1(v_1'' - v_1')$$

und der Ausdrücke für die Energie

$$AU = q + x\varrho\,, \qquad AU_1 = q_1 + x_1\varrho_1,$$

bzw. wegen $\varrho + Ap\,(v'' - v') = r$ über in

$$q + xr + Apv' + A\frac{u^2}{2g} = q_1 + x_1 r_1 + Ap_1 v_1' + A\frac{u_1^2}{2g} \quad (9a),$$

so dafs wir sofort in der Lage sind, bei vorgelegten Anfangs- und Endtemperaturen und gegebener Anfangsgeschwindigkeit, die schliefsliche spezifische Dampfmenge x und die Geschwindigkeit u zu berechnen. Bedeutet dann F den Ausflufsquerschnitt, in welchem schon der Endzustand herrschen möge, so ist die Ausflufsmenge durch

$$G = F\frac{u}{v} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (10)$$

bestimmt. Leider tritt nun in dieser ganzen Betrachtung die entscheidende Rolle des Mündungsdruckes, die wir bei der Untersuchung der Gase auch für Wasserdampf konstatiert haben, gar nicht hervor, so dafs es sich schon darum empfiehlt, von der Formel (8) für das vorliegende Problem keinen Gebrauch zu machen, weil von vornherein die Veränderung der spezifischen Dampfmenge höchst wahrscheinlich auch durch den sehr raschen Verlauf der Drucksenkung beim Ausflusse beeinträchtigt wird. Wir wollen darum die durch Zeuner festgestellte Erfahrungstatsache heranziehen, dafs die Adiabate des Wasserdampfes annähernd der Gleichung

$$p v^{\varkappa} = p_1 v_1^{\varkappa} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (11)$$

folgt und dürfen hiermit die bei Gasen gewonnenen Ausflufsformeln unmittelbar auch für Dämpfe benutzen. War die Anfangsgeschwindigkeit $u_1 = 0$, so erhalten wir auf dem früheren Wege

$$\left.\begin{aligned} u^2 &= \frac{2g\varkappa}{\varkappa - 1}(p_1 v_1 - p v) = \frac{2g\varkappa p v}{\varkappa - 1}\left\{\left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} - 1\right\} \\ &= \frac{2g\varkappa p_1 v_1}{\varkappa - 1}\left\{1 - \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}\right\} \end{aligned}\right\} \quad . \quad (12)$$

und die Ausflufsmenge mit (10)

$$G = \frac{F}{v}\sqrt{\frac{2g\varkappa p v}{\varkappa - 1}\left\{\left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} - 1\right\}} \quad \ldots \ldots \quad (13)$$

Dieser Ausdruck wird zu einem Maximum, wenn der Mündungsdruck den kritischen Wert p_k erreicht, welcher sich aus

$$\frac{p_k}{p_1} = \left(\frac{2}{\varkappa+1}\right)^{\frac{\varkappa}{\varkappa-1}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

bestimmt, wobei die Ausflufsgeschwindigkeit im Mündungsquerschnitt mit der Schallgeschwindigkeit a übereinstimmt. Da diese durch $a^2 = g\varkappa p v = g\varkappa p_k v_k$ gegeben ist, so folgt auch mit $p = p_k$ aus (12)

$$u^2 = a^2 = \frac{2g\varkappa}{\varkappa+1} p_1 v_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12a),$$

und somit für die maximale Ausflufsmenge

$$G_m = F\frac{a}{v_k} = F p_\varkappa \sqrt{\frac{\varkappa+1}{2}\frac{\varkappa g}{p_1 v_1}}$$

oder wegen (14)

$$G_m = F\left(\frac{2}{\varkappa+1}\right)^{\frac{\varkappa+1}{2(\varkappa-1)}} \sqrt{\varkappa g \frac{p_1}{v_1}}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Hat man es mit trocken gesättigtem Wasserdampf zu tun, so wäre $\varkappa = 1{,}135$ zu setzen und man würde, wenn der Druck p_1 in kg/qcm gemessen wird, aus den vorstehenden Formeln erhalten

$$p_k = 0{,}57 p_1, \quad u = a = 323\sqrt{p_1 v_1}, \quad G_m = 199 F\sqrt{\frac{p_1}{v_1}} \quad (15a)$$

Insbesondere die letzte Formel ist durch die neueren schon früher erwähnten Versuche Stodolas praktisch bestätigt worden. Würde die Zustandsänderung bis zum Mündungsquerschnitt etwa nach dem Gesetze $p v = p_1 v_1$ also mit $\varkappa = 1$ verlaufen, so würden die Formeln (14) und (15) auf die unbestimmten Werte 1^∞ führen, während das Einsetzen von Exponenten $\varkappa$, welche der Einheit immer näher kommen, auf Grenzwerte der Formeln (14) und (15) für $\varkappa = 1$ hinzudeuten scheint.

Zur Ermittlung dieser Grenzwerte entwickeln wir den Logarythmus des reziproken Wertes von (14) in eine Reihe, setzen also

$$\lg n \frac{p_1}{p_k} = \frac{\varkappa}{\varkappa-1} \lg n \left(\frac{\varkappa+1}{2}\right) = \frac{2\varkappa}{\varkappa-1}\left\{\frac{\varkappa-1}{\varkappa+3} + \frac{1}{3}\left(\frac{\varkappa-1}{\varkappa+3}\right)^3 + \ldots\right\}$$

oder

$$\lg n \frac{p_1}{p_k} = 2\,\varkappa \left\{ \frac{1}{\varkappa+3} + \frac{1}{3}\frac{(\varkappa-1)^2}{(\varkappa+3)^3} + \cdots \right\}$$

Für $\varkappa = 1$ verschwinden in dieser Reihe alle Glieder mit $\varkappa - 1$ im Zähler und es bleibt

$$\lg n \frac{p_1}{p_k} = \frac{1}{2}, \quad \frac{p_1}{p_k} = 1{,}65, \quad \frac{p_k}{p_1} = 0{,}606$$

als Grenzwert für (14), während ebenso für (15)

$$G_m = 189 \cdot F \cdot \sqrt{\frac{p_1}{v_1}}$$

folgt. Da nun die Versuche die Übereinstimmung der Formel (15a) mit der Erfahrung für gesättigten Wasserdampf ergeben haben, so haben die zuletzt abgeleiteten Grenzformeln für eine Zustandsänderung nach der Kurve pv keine praktische Bedeutung. Dagegen gestatten die Formeln (15a) noch eine Vereinfachung durch Elimination des spezifischen Anfangsvolumens für den Fall anfänglich trocken gesättigten Dampfes. Für die Grenzkurve gilt nämlich angenähert

$$p_1 v_1^{1{,}065} = C = 1{,}79,$$

so dafs wir auch für (15a) schreiben dürfen

$$u = 433\, p_1^{0{,}0305} \text{ und } G_m = 148{,}5\, F \cdot p_1^{0{,}972} \quad . \quad . \quad (15\,\text{b}),$$

worin ebenso wie in Gl. (15a) die Fläche in qm, der Druck dagegen in kg pro qcm einzusetzen ist.

Die Kleinheit des Exponenten von p_1 in der Formel für die Ausflufsgeschwindigkeit hat naturgemäfs eine nur geringe Zunahme derselben für steigenden Innendruck zur Folge, so dafs man die Ausflufsgeschwindigkeit trockenen Dampfes für weite Druckintervalle als nahezu konstant annehmen darf.

Den Ausflufs nassen Dampfes mit geringer anfänglicher spezifischer Dampfmenge x_1 einschliefslich derjenigen reiner heifser Flüssigkeit hat man nun bisher im Gegensatze zu der vorstehenden Betrachtung immer auf Grund der beiden Formeln (8) und (9) behandelt und dabei stillschweigend vorausgesetzt, dafs während des aufserordentlich rasch verlaufenden Vorgangs zwischen Dampf und Flüssigkeit

das Temperaturgleichgewicht gewahrt bleibt. Dafs dies nicht immer der Fall zu sein braucht, haben wir schon bei der Besprechung der pseudo-adiabatischen Expansion gesehen, bei der trotz verhältnismäfsig langsamer Zustandsänderung infolge der geringen Oberfläche der einmal niedergeschlagenen und angesammelten Flüssigkeit das Temperaturgleichgewicht zwischen dieser und dem Dampfe gestört wurde. Auch beim Ausflusse sehr nassen Dampfes, insbesondere wenn die Flüssigkeit anfänglich im Überschusse ist, d. h. für $x < 0{,}5$, können wir nicht mehr erwarten, dafs jedes Flüssigkeitselement bzw. Molekül vollständig vom Dampf umhüllt bleibt, sondern müssen eine Zusammenballung solcher Moleküle zu gröfseren Komplexen, d. h. eine Tropfenbildung annehmen, bei der die Berührungsfläche zwischen den beiden Bestandteilen des Gemisches gegenüber molekularer Verteilung schon bedeutend vermindert erscheint. Die Folge davon wird unbedingt eine erheblich geringere Verdampfung während des Ausflusses sein, als sie durch die auf dem Wärmegleichgewicht zwischen beiden Bestandteilen beruhende Formel (8) ergibt, so dafs wir von dieser keine mit der Erfahrung übereinstimmenden Rechnungsergebnisse erhoffen dürfen.

Hätte man z. B. anfänglich gerade siedende Flüssigkeit, wie sie etwa dem Wasserraum eines Dampfkessels entströmen würde, so würde sich mit $x_1 = 0$ die schliefsliche spezifische Dampfmenge nach Gl. (8) zu

$$x = (S_1' - S')\frac{\Theta}{r} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8a)$$

ergeben, während die Ausflufsgeschwindigkeit u bei anfänglichem Ruhezustand im Kesselinnern, also $u_1 = 0$, nach (9a) aus

$$A\frac{u^2}{2g} = q_1 - q + A(p_1 v_1' - p v') - (S_1' - S')\,\Theta \quad . \quad (9\text{b}),$$

und die Ausflufsmenge nach (10) mit Hilfe der Gleichung

$$v = v' + x(v'' - v') = v' + (v'' - v')(S_1' - S')\frac{\Theta}{r} \quad . \quad (16)$$

zu berechnen wäre. Vernachlässigt man nun in diesen Gleichungen die mit dem sehr kleinen spezifischen Flüssigkeits-

volumen v' behafteten Glieder und setzt, was für Wasserdampf stets zulässig ist,

$$S' = c' \lg n \frac{\Theta}{\Theta_0}, \text{ also } S_1' - S' = c' \lg n \frac{\Theta_1}{\Theta} \backsim 2c' \frac{\Theta_1 - \Theta}{\Theta_1 + \Theta},$$

so folgt für (9b) mit $q_1 - q = c'(\Theta_1 - \Theta)$

$$A \frac{u^2}{2g} = c'(\Theta_1 - \Theta) \cdot \left(1 - \frac{2\Theta}{\Theta_1 + \Theta}\right) = c' \frac{(\Theta_1 - \Theta)^2}{\Theta_1 + \Theta}, \quad (9\text{c})$$

und für (16)

$$v = \frac{2v''c'}{r} \Theta \frac{\Theta_1 - \Theta}{\Theta_1 + \Theta} \quad \ldots \ldots \quad (16\text{a})$$

Damit aber erhalten wir für die Ausflußmenge die Näherungsformel

$$G = F \frac{u}{v} = \frac{rF}{\Theta v''} \sqrt{\frac{g(\Theta_1 + \Theta)}{2Ac'}} \quad \ldots \ldots \quad (17),$$

in welcher der Anfangszustand nur mehr durch die absolute Temperatur Θ_1 unter dem Wurzelzeichen zum Ausdruck gelangt. Innerhalb der technisch wichtigen Temperaturgrenzen, d. i. von $\Theta = 373^0$, entsprechend $\vartheta = 100^0$ und atmosphärischem Drucke bis $\Theta_1 = 473^0$, entsprechend 200^0 schwankt aber der Wert von $\sqrt{\Theta_1 + \Theta}$ so wenig für eine und dieselbe Endtemperatur Θ, daſs wir eine vom Kesseldruck nahezu unabhängige Ausflufsmenge erwarten dürfen, eine Folgerung, die schon von Zeuner, wenn auch auf ganz anderem Wege, gezogen wurde.

Beispielsweise würde für $\Theta = 373^0$, d. h. den Ausfluſs heiſsen Wassers in die Atmosphäre, mit $\frac{r}{\Theta} = 1{,}4397$, $v'' = 1{,}677$ und $c' = 1$ die Formel (17) übergehen in

$$G = 39{,}2\, F \sqrt{\Theta_1 + 373}$$

und man erhielte für

	$\Theta_1 = 473^0$	448^0	423^0	398^0
entsprechend	$\vartheta_1 = 200^0$	175^0	150^0	125^0
und	$p_1 = 15{,}9$	9,13	4,87	2,37 kg/qcm
	$\sqrt{\Theta_1 + \Theta} = 29{,}09$	28,65	28,21	27,77
	$\frac{G}{F} = 1140{,}3$	1123,1	1105,8	1088,5

also in der Tat eine nur wenig veränderliche Ausflufsmenge.

Nun haben zwei französische Ingenieure, Pulin und Bonnin im Jahre 1890 Versuche[1]) über das Ausströmen heifsen Wassers aus einem Kessel durch eine Mündung von 22,4 mm Durchmesser, also $F = 3{,}94 \cdot 10^{-4}$ qm, in die Atmosphäre vorgenommen, deren Ergebnisse wir mit den obigen Rechnungsresultaten vergleichen können. Sie fanden:

für $p_1 = 2{,}5$ kg/qcm	$\frac{G}{F} = 7900$ kg;	für $p_1 = 5{,}5$ kg/qcm	$\frac{G}{F} = 12000$ kg
» » $= 3{,}25$ »	» $= 9000$ »;	» » $= 6$ »	» $= 13340$ »
» » $= 4$ »	» $= 11500$ »;	» » $= 6{,}25$ »	» $= 14000$ »
» » $= 4{,}25$ »	» $= 10200$ » (?);	» » $= 6{,}5$ »	» $= 14500$ »

also ein Vielfaches der oben ermittelten Ausflufsmengen und aufserdem eine sehr starke Abhängigkeit vom Kesseldrucke. Daraus geht zunächst hervor, dafs die Zeunersche Theorie des Ausflusses heifser Flüssigkeiten durch diese Versuche nicht bestätigt wird. Dagegen zeigt sich, dafs die Versuchsergebnisse sich leidlich genau durch die Formel

$$G = 450 \cdot F \cdot \sqrt{2g(p_1 - p)v'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

wiedergeben lassen, welche mit der gewöhnlichen Ausflufsformel vom Wasser mit dem Koeffizienten 0,45 identisch ist. Der ganze Vorgang vollzieht sich hiernach lediglich unter dem Einflusse der hydraulischen Druckdifferenz $p_1 - p$, ohne dafs bis zur Mündung eine erhebliche Verdampfung, wie sie von der Gl. (8a) gefordert wird, eintritt. Es liegt dies zweifellos daran, dafs zu dieser Verdampfung selbst eine bestimmte Zeit nötig wäre

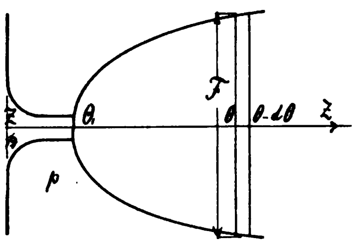


Fig. 75 b.

welche aber bei der äufserst rasch verlaufenden Drucksenkung bis zur Mündung nicht zur Verfügung steht. Alsdann aber verläfst das Wasser die Mündung nahezu mit der Kesseltemperatur, ist also dem äufseren (atmosphärischen) Drucke gegenüber stark überhitzt und wird demzufolge im freien Strahle rasch verdampfen. Die Folge dieser sofort an der Mündung beginnenden

[1]) Sauvage: Écoulement de l'eau des chaudières; Annales des Mines, 1892. Bd. 2. S. 192.

Verdampfung mufs natürlich eine Strahlerweiterung sein, über welche die folgende Betrachtung Aufschlufs gibt.

Es sei in Fig. 75b ZZ die Strahlachse, welche unter Vernachlässigung der Schwerewirkung horizontal verläuft. Im Querschnitte F des Strahles habe die Flüssigkeit die absolute Temperatur Θ, welche im Ausflufsquerschnitt noch mit der Kesseltemperatur Θ_1 übereinstimmt; ausserdem sei in diesem Querschnitt F die spezifische Dampfmenge x, während dieselbe im Ausflufsquerschnitt noch $x = 0$ war. Da der gebildete Dampf überall unter dem äufseren Drucke steht, so ist seine Verdampfungswärme r über das ganze Strahlvolumen konstant und wir haben, da die Dampfbildung $r\,dx$ auf Kosten der Flüssigkeitswärme erfolgt, die Beziehung

$$(1-x)\,c'\,d\Theta + r\,dx = 0.$$

Integriert man diese Gleichung zwischen den Grenzen x, Θ und $x = 0$, Θ_1, so folgt

$$\lg n\,(1-x) = -\frac{c'}{r}(\Theta_1 - \Theta),$$

oder

$$x = 1 - e^{-\frac{c'}{r}(\Theta_1 - \Theta)} \quad \ldots\ldots \quad (19)$$

Da nun die Verdampfungswärme r stets viel gröfser als die Änderung $c'(\Theta_1 - \Theta)$ der Flüssigkeitswärme ist, so kann man in der Reihe für die Exponentialfunktion die höheren Potenzen von $\frac{c'}{r}(\Theta_1 - \Theta)$ vernachlässigen und kurz schreiben

$$x = \frac{c'}{r}(\Theta_1 - \Theta) \quad \ldots\ldots \quad (19a)$$

Durch alle Strahlquerschnitte strömt aber ein und dieselbe Menge G mit konstanter Geschwindigkeit u, also ist auch mit $v \backsim x v''$

$$G = F\frac{u}{v} = F\frac{u}{x v''}$$

oder wegen (13a)

$$F = \frac{G v''}{u} x = \frac{G v'' c'}{u r}(\Theta_1 - \Theta) \quad \ldots \quad (20),$$

d. h. der Strahlquerschnitt ist der Temperaturabnahme $\Theta_1 - \Theta$ direkt proportional.

Führen wir schliefslich den Radius y des Querschnittes $F = \pi y^2$ ein, so folgt

$$y^2 = \frac{G v'' c'}{\pi u r} (\Theta_1 - \Theta) \quad \ldots \ldots \quad (20a),$$

so dafs der Strahl im ganzen, wenn die Temperaturabnahme in erster Annäherung proportional dem Abstande von der Mündung angenommen werden darf, ein Rotationsparaboloid mit dem Scheitel im Mündungsquerschnitt bilden würde. Diese Form haben die Experimentatoren Pulin und Bonnin auch wirklich durch Photogramme, welche in der oben zitierten Abhandlung wiedergegeben sind, festgestellt, womit die Richtigkeit unserer Theorie des Ausflusses heifsen Wassers gegenüber der älteren erwiesen sein dürfte.

§ 22. Die Mischung gleichartiger nasser Dämpfe.

Mischungsvorgänge bei langsamer Strömung. Bestimmung des Flüssigkeitsgehaltes von Kesseldampf. Theorie der Einspritzkondensation. Theorie des Giffardschen Injektors.

Die Mischungsvorgänge bilden eine besondere Gattung nicht umkehrbarer Zustandsänderungen, welche wir lediglich ihrer gröfseren technischen Bedeutung wegen getrennt behandeln wollen. Infolge der unmittelbaren Berührung zweier, wenn auch gleichartiger Körper von im allgemeinen verschiedener Temperatur sind sie stets von irreversiblen Wärmeübertragungen begleitet, wozu noch häufig die teilweise Rückverwandlung von kinetischer Energie der zur Mischung gelangenden Bestandteile, welche gewöhnlich vor der Mischung erzeugt wird, in Wärme hinzutritt. Die Mischung selbst findet hierbei stets in einem Raume statt, in den zwei oder mehrere vorher getrennte Ströme eintreten, während ihn gleichzeitig ein Strom von der Gesamtmasse derselben verläfst (Fig. 76). Haben wir es, wie es der Regel entspricht, mit nur zwei sich vereinigenden Gewichtsmengen G_1 und G_2 in der Zeiteinheit zu tun, so ist bei stationärem Verlauf

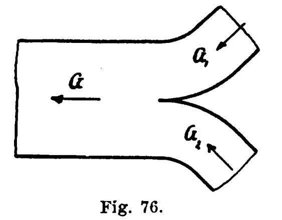


Fig. 76.

(d. h. im Beharrungszustand) der Mischung das austretende Gewicht in der Zeiteinheit

$$G = G_1 + G_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Der Zustand der beiden Körper G_1 und G_2 vor der Mischung möge durch $U_1\, p_1\, v_1$, $U_2\, p_2\, v_2$, derjenige des schliefslichen Gemisches durch $U p v$ definiert sein. Befinden sich die Körper G_1 und G_2 dann vor ihrem Eintritt in den Mischungsraum im Ruhezustande und geht auch das Gemisch G nach Verlassen des Mischungsraumes in denselben über, so gilt offenbar die Beziehung

$$G_1\,(U_1 + p_1 v_1) + G_2\,(U_2 + p_2 v_2) = G\,(U + p v) \quad . \quad (2),$$

wenn während des Gesamtvorgangs keine Energie zu- oder abgeleitet wird. Etwaige Bewegungswiderstände beeinflussen alsdann die Energieformel nicht, da die aus ihnen resultierenden Umwandlungen von Bewegungsenergie in Wärme sich vollständig innerhalb der Vorrichtung vollziehen. Haben wir es nun mit nassen Dämpfen zu tun, so ist

$$A\,U = q + x\varrho \quad \text{und} \quad v = v' + x\,(v'' - v') \quad . \quad . \quad (3)$$

zu setzen, wodurch (2) mit $\varrho + A p\,(v'' - v') = r$ auch übergeht in

$$\left.\begin{array}{l} G_1\,(q_1 + x_1 r_1 + A p_1 v_1') \\ + G_2\,(q_2 + x_2 r_2 + A p_2 v_2') \end{array}\right\} = (G_1 + G_2)\,(q + x r + A p v') \quad (2a)$$

In dieser Gleichung sind stets die Gröfsen $q_1\; r_1\; p_1\; v_1'\; x_1$ bzw. $q_2\; r_2\; p_2\; v_2'\; x_2$ als gegeben anzusehen. Kennt man dann den Endzustand nach der Mischung, also auch die Werte von $q r p v' x$, so ergibt sich aus (2a) das Verhältnis der beiden Gewichte $G_1 : G_2$. Ist anderseits dieses Verhältnis vorgeschrieben, so hat man es in der Hand, bei gegebener Endtemperatur, also bekannten $q r p v'$ die schliefsliche spezifische Dampfmenge x zu berechnen oder umgekehrt. Die Formel (2a) läfst sich übrigens noch vereinfachen durch Vernachlässigung der stets sehr kleinen Wärmeäquivalente $A p v'$ der Flüssigkeitsarbeiten und lautet alsdann

$$G_1\,(q_1 + x_1 r_1) + G_2\,(q_2 + x_2 r_2) = G_1 + G_2)\,(q + x r) \quad (2b)$$

Der einfachste Fall liegt nun offenbar vor, wenn beide Bestandteile vor und nach der Mischung im flüssigen Aggregat-

zustande sich befinden, so dafs also mit $x_1 = x_2 = x = 0$ Gl. (2b) übergeht in

$$G_1 q_1 + G_2 q_2 = (G_1 + G_2)\, q \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Ist die spezifische Wärme c' innerhalb des in Frage stehenden Temperaturintervalles konstant, so hat man auch wegen $q = c'\vartheta$

$$G_1 \vartheta_1 + G_2 \vartheta_1 = (G_1 + G_2)\, \vartheta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4a)$$

Es ist dies nichts anderes als die schon in § 3 angeführte Richmannsche Mischungsregel für zwei gleichartige Körper, welche somit auch für strömende Bewegung gültig bleibt.

Der durch die Gl. (2b) gekennzeichnete Mischungsvorgang gibt uns übrigens ein Mittel an die Hand, den auf andere Weise sehr schwer bestimmbaren Flüssigkeitsgehalt von Kesseldampf an irgend einer Stelle einer Rohrleitung zu ermitteln. Zu diesem Zwecke werden nach Fig. 77 G_1 kg Dampf von $\vartheta_1{}^0$ der Mitte der Rohrleitung entnommen, in ein mit G_2 kg Wasser von $\vartheta_2{}^0$ gefülltes Gefäfs eingeleitet und alsdann die Temperatur ϑ der schliefslichen Gesamtmenge $G_1 + G_2$ in diesem Gefäfs, welches selbstredend mit der Rohrleitung und dem kleinen

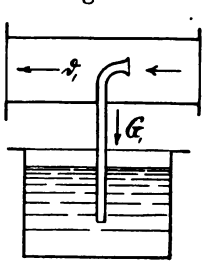


Fig. 77.

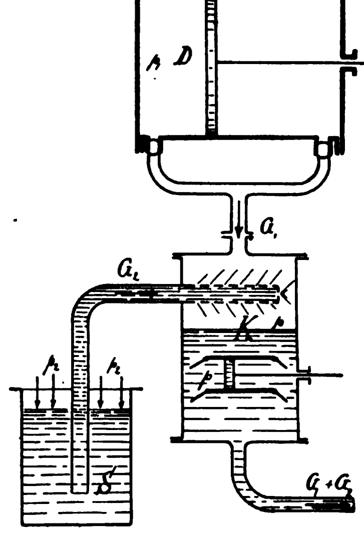


Fig. 78.

Zuführungsrohr gut isoliert sein mufs, gemessen. Alsdann hat man, abgesehen von der durch den Wasserwert des Apparates bedingten Korrektur sowie wegen $x_2 = 0$ und $x = 0$ bzw. mit $q = c'\vartheta$ aus (2b)

$$G_1 (c'\vartheta_1 + x_1 r_1) + G_2 c'\vartheta_2 = (G_1 + G_2)\, c'\vartheta$$

oder für Wasser mit $c' = 1$

$$x = \frac{(G_1 + G_2)\,\vartheta - G_1\vartheta_1 - G_2\vartheta_2}{G_1 r_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Eine weitere wichtige Anwendung des Mischungsvorgangs bildet die Einspritzkondensation an Dampfmaschinen. Hierbei begegnet die aus dem Arbeitszylinder D sekundlich entweichende Dampfmenge G_1 kg im Kondensationsraume K (Fig. 78) einer kalten Wassermasse G_2 kg, durch welche sie bei niederem Drucke p kondensiert wird. Die Aufrechterhaltung dieses niederen Druckes, welchem rückwärts auf dem Dampfkolben ein Druck p_1 entspricht, bildet gerade den Zweck dieser ganzen Einrichtung und erfordert naturgemäſs die beständige Entfernung des Mischkondensats $G_1 + G_2$ aus dem Kondensator mit Hilfe einer Pumpe P. Das Einspritzwasser G_2 braucht nicht künstlich in den Kondensator gefördert zu werden, sondern strömt in denselben unter dem Einflusse des vorhandenen Überdruckes der Atmosphäre gegenüber den viel tieferen Kondensatordruck.

In Gl. (2a) bedeutet alsdann p den Kondensatordruck, p_1 den Druck des Dampfes hinter dem Kolben und p_2 den Atmosphärendruck, unter dem das Wasser im Sumpfe S vor der Mischung stand. Die Verdrängungsarbeit $G_1 p_1 v_1 = G_1 p_1 \{v_1' + x\,(v_1'' - v_1')\}$ des eintretenden Dampfes wird vom Dampfkolben selbst geleistet, die Verdrängungsarbeit des Einspritzwassers $G_2 p_2 v_2 = G_2 p_2 v_2'$ dagegen vom Atmosphärendruck, während die Arbeit $(G_1 + G_2)\,p\,v = (G_1 + G_2)\,p\,v'$ des Gemisches auf den Kolben der Pumpe P übertragen wird. Die Gl. (2a) geht für den vorliegenden Fall mit $x_2 = x = 0$ und der vollkommen ausreichende Annäherung $v_1' = v_2' = v'$ über in

$$G_1\,(q_1 + x_1 r_1 + A p_1 v') \\ + G_2\,(q_2 + A p_2 v') = (G_1 + G_2)\,(q + A p v'),$$

woraus sich das Verhältnis der Einspritzwassermenge zur Dampfmenge

$$\frac{G_2}{G_1} = \frac{q_1 - q + x_1 r_1 + A\,(p_1 - p)\,v'}{q - q_2 - A\,(p_2 - p)\,v'} \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

ergibt, oder für Wasser mit $q = \vartheta$ sowie unter Vernachlässigung der kleinen mit v' behafteten Arbeitsgröſsen

$$\frac{G_2}{G_1} = \frac{\vartheta_1 - \vartheta + x_1 r_1}{\vartheta - \vartheta_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6a)$$

War der Dampf anfänglich trocken gesättigt, so haben wir $x_1 = 1$ zu setzen und dürfen mit $r_1 = 606{,}5 - 0{,}695\,\vartheta$ schreiben

$$\frac{G_2}{G_1} = \frac{606{,}5 + 0{,}305\,\vartheta_1 - \vartheta}{\vartheta - \vartheta_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6b)$$

Schliefslich ist noch die Pumpenarbeit zur Förderung der Gesamtmenge $G_1 + G_2$ aus dem Kondensator in die freie Atmosphäre

$$L = (G_1 + G_2)(p_2 - p)\,v' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

zu leisten, welcher Betrag sich allerdings in Wirklichkeit dadurch noch erhöht, dafs aus dem Einspritzwasser G_2 unter dem niederen Drucke des Kondensators gegenüber der Atmosphäre erhebliche Mengen vorher absorbierter Luft frei werden, welche von der Pumpe, die darum auch Nafsluftpumpe oder schlechtweg Luftpumpe genannt wird, auf den Druck p_2 verdichtet und mit dem Wasser entfernt werden müssen.

Herrscht z. B. hinter dem Dampfkolben einer Kondensationsmaschine ein Druck von $p_1 = 0{,}2$ kg/qcm, entsprechend einer Temperatur von $\vartheta_1 = +60^\circ$, im Kondensator dagegen ein Druck von $p = 0{,}16$ kg/qcm mit $\vartheta = +55^\circ$ und steht aufserdem Kühlwasser von $\vartheta_2 = +20^\circ$ zur Verfügung, so ergibt sich zunächst aus Gl. (6 b) für die Kondensation trockenen Dampfes das Verhältnis der Einspritzwassermenge zum Dampfgewicht von

$$\frac{G_2}{G_1} = \frac{606{,}5 + 0{,}305 \cdot 60 - 55}{55 - 20} = 16{,}3.$$

Da $p_2 = 1{,}033$ kg/qcm $= 10\,333$ kg/qm, so folgt für die Pumpenarbeit pro 1 kg Dampf mit $v' = 0{,}001$

$$\frac{L}{G_1} = \left(1 + \frac{G_2}{G_1}\right)(p_2 - p)\,v' = 17{,}3 \cdot 8700 \cdot 0{,}001 = 150{,}5 \text{ mkg}.$$

Dieser geringe Wert, dem ein Wärmeäquivalent von ca. $^1/_3$ WE entspricht, rechtfertigt zugleich die Vernachlässigung der mit dem spezifischen Wasservolumen behafteten Glieder in Gl. (6 a).

Während bei den bisher besprochenen Mischungsvorgängen die Strömungsgeschwindigkeit nirgends eine erhebliche Rolle spielte bzw. ganz vernachlässigt werden konnte, tritt sie für die Wirkung des Giffardschen Injektors geradezu in den Vordergrund. In dieser zur Gattung der sog. Strahlapparate gehörigen Vorrichtung, deren einfachste Form in Fig. 79 dargestellt ist, strömen G_1 kg Kesseldampf durch die Düse A in

die Mischkammer K, vereinigen sich dort mit G_2 kg aus dem Sumpfe S emporsteigenden Wassers, um alsdann durch das Rückschlagventil R, auf dem der Druck p_3 lastet, welcher in dem besonderen Falle, dafs derselbe Kessel gespeist werden soll, mit p_1 identisch ist, gemeinsam zu entweichen.

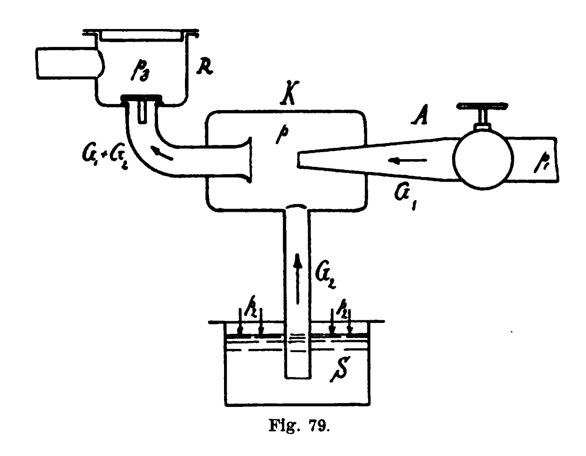


Fig. 79.

Wir haben es also hier zunächst mit einer saugenden Wirkung des Dampfstrahles zu tun, durch den gleichzeitig das angesaugte Wasser eine so hohe Geschwindigkeit u erhält, dafs es den auf dem Rückschlagventil lastenden Gegendruck zu überwinden vermag. Alsdann erhalten wir mit dem Kesseldrucke p_1 und den entsprechenden Energiegröfsen $q_1\ x_1\ r_1$, dem Mischungsdruck p in der Kammer K mit den Werten $q\ x\ r$, sowie mit dem auf der Wasseroberfläche des Sumpfes lastenden Atmosphärendruck p_2 und der anfänglichen Flüssigkeitswärme q_2 der angesaugten Wassermenge G_2 sofort die Strömungsformel

$$\left.\begin{array}{l} G_1(q_1+x_1 r_1+A p_1 v') \\ +G_2(q_2+A p_2 v') \end{array}\right\} = (G_1+G_2)\left(q+x r+A p v'+A\,\frac{u_2}{2g}\right),$$

welche sich von der Gl. (2a) nur durch $x_2=0$ und Hinzutritt der kinetischen Energie der vereinigten Masse auf der rechten Seite unterscheidet. Ist insbesondere der aus dem Kessel kommende Dampf trocken gesättigt, also $x_1=1$ und findet aufserdem in der Mischkammer eine vollständige Kondensation derselben statt, so wird $x=0$ und wir dürfen schreiben

$$G_1 \left\{ q_1 - q + r_1 + A (p_1 - p) v' \right\}$$
$$+ G_2 \left\{ q_2 - q + A (p_2 - p) v' \right\} = A (G_1 + G_2) \frac{u^2}{2g} \quad . \quad (8),$$

woraus sich die Geschwindigkeit u berechnet, wenn alle anderen Gröfsen vorgelegt sind. Anderseits folgt aber auch, wenn q_3 die Flüssigkeitswärme bedeutet, welche das Gemisch hinter dem Rückschlagventil besitzt, wo seine kinetische Energie durch Übergang zur Ruhe vollständig in potentielle umgewandelt ist,

$$(G_1 + G_2) \left(q + A p v' + A \frac{u^2}{2g} \right) = (G_1 + G_2) (q_3 + A p_3 v') \quad . \quad (9)$$

Wenn es nun in erster Annäherung gestattet ist, von Bewegungswiderständen auf dem Wege von der Mischkammer bis zum Ruhezustand hinter dem Rückschlagventil abzusehen, so würde der Übergang in diesen Zustand vollkommen umkehrbar, also ohne Veränderung der Flüssigkeitswärme erfolgen. Die Gl. (9) kann man somit in die beiden selbständigen Formeln

$$\left. \begin{aligned} q &= q_3 \\ \frac{u^2}{2g} &= (p_3 - p) v' \end{aligned} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9a)$$

zerfällen. Immerhin ist damit noch nicht viel gewonnen, weil der Druck p in der Mischdüse, wenn einmal die Verflüssigung vollendet ist, durchaus nicht der Flüssigkeitswärme q als Sättigungsdruck zugeordnet zu sein braucht. Um hierüber Aufschlufs zu erhalten, müssen wir uns also nach weiteren Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit u und anderen bekannten Gröfsen umsehen. Zu diesem Zwecke fassen wir die Mischung einmal ins Auge und denken uns dieselbe in zwei getrennte Vorgänge zerlegt: die Kondensation des mit der Geschwindigkeit u_1 aus der Düse A in die Mischkammer tretenden Dampfstrahls, und die Beschleunigung der nach dem Eintritt in die Kammer K zur Ruhe gelangten Wassermenge G_2 durch den vorher gebildeten Flüssigkeitsstrahl. Der letztere Vorgang erfolgt aber stofsweise, so dafs die Bewegungsgröfsen vor und nach demselben einander gleich sein müssen, d. h. dafs die Gleichung

$$G_1 u_1 = (G_1 + G_2) u \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

besteht. Die Geschwindigkeit u_1 ist nun nichts anderes als die Ausflufsgeschwindigkeit des Dampfstrahls, für die wir im vorigen Paragraphen Gl. (12 a)

$$u_1 = \sqrt{\frac{2g\varkappa}{\varkappa+1}p_1 v_1} \quad \ldots \ldots \quad (11)$$

fanden, wenn der Druck vor der Düse $p < p_k$ (= 0,57 p_1) war. Da dies letztere in allen praktischen Fällen bei Injektoren zutrifft, so dürfen wir die Formel (11) unbedenklich hier verwenden und bei anfänglich trocken gesättigtem Dampf, also mit $v_1 = v_1''$ und (10) auch schreiben

$$\frac{\varkappa}{\varkappa+1}p_1 v_1'' = \left(1+\frac{G_2}{G_1}\right)^2 \frac{u^2}{2g} \quad \ldots \quad (12)$$

Multiplizieren wir schliefslich diese Gleichung mit der zweiten Formel (9 a), so folgt

$$\frac{\varkappa}{\varkappa+1}p_1 v_1'' = \left(1+\frac{G_2}{G_1}\right)^2 (p_3 - p)\, v' \quad . . \quad (13)$$

Wenn wir die Ausflufsgeschwindigkeit u nach den Ergebnissen des vorigen Paragraphen (siehe Gl. 15 b) als nahezu konstant ansehen dürfen, so können wir auch angenähert setzen

$$\frac{u_1^2}{2g} = 10000$$

und erhalten unter

$$h = (p_3 - p)\, v' = \frac{p_3 - p}{\gamma},$$

worin γ das spezifische Gewicht des Wassers bedeutet, die Druckhöhe über der Mischkammer in Metern Wassersäule verstanden, an Stelle von (13)

$$\left(1+\frac{G_2}{G_1}\right)^2 h = 10000 \quad \ldots \ldots \quad (13\,\mathrm{a})$$

Anderseits hat man aber auch aus der Verbindung von (8) und (9) unter Weglassung der gegenüber den Wärmemengen kleinen Arbeitsgröfsen $Ap_1 v'$, $Ap_2 v'$, $Ap_3 v'$ angenähert

$$G_1\,(q_1 - q_3 + r_1) = G_2\,(q_3 - q_2)$$

oder

$$q_1 + r_1 + \frac{G_2}{G_1} q_2 = \left(1+\frac{G_2}{G_1}\right) q_3 \quad \ldots \quad (14),$$

woraus sich bei gegebenem Verhältnis $G_2 : G_1$ der angesaugten Wassermenge zum Aufwand an Dampf die schliefsliche Flüssigkeitswärme q_3 des Gemisches berechnet oder umgekehrt. Da nun nach (9a) angenähert $q_3 = q$, so ist damit auch die Flüssigkeitswärme und die Temperatur ϑ in der Mischkammer bestimmt, der ein Sättigungsdruck p' entsprechen möge, welcher jedenfalls kleiner als der wirkliche Mischungsdruck p sein mufs, damit keine Dampfentwicklung in diesem Raume stattfindet. Der Injektor kann also nur dann auf das im Sumpfe befindliche Wasser saugend wirken, wenn der um die Saugwassersäule h_2 verminderte Atmosphärendruck p_2 gröfser als der Mischungsdruck ausfällt, d. h. wenn

$$\frac{p_2}{\gamma} - h_2 > \frac{p}{\gamma} > \frac{p'}{\gamma} \quad \ldots\ldots \quad (15)$$

Diese Bemerkung ist darum wichtig, weil die Gl. (13) bzw. (13a) anscheinend beliebig hohe Förderhöhen zuläfst, aus denen sich dann das Verhältnis $G_2 : G_1$ bestimmt. Fällt dasselbe nun sehr klein aus, so wird nach Gl. (14) die schliefsliche Flüssigkeitswärme so grofs, dafs der ihr entsprechende Dampfdruck in der Mischkammer ein Ansaugen überhaupt nicht mehr zuläfst, der Injektor also versagen mufs. Dasselbe würde auch eintreten bei hoher Temperatur des anzusaugenden Wassers, woraus sich die bekannte Empfindlichkeit der Injektoren gegen hohe Speisewassertemperaturen erklärt.

Beispielsweise soll der Injektor an einen Kessel von rd. $p_1 = 10$ kg/qm absolutem Druck angeschlossen sein und in denselben Speisewasser von $\vartheta_2 = 20^\circ$ fördern, so dafs auch $p_3 = 10$ kg/qm wird. Vernachlässigen wir zunächst den Druck p in der Mischungskammer ganz, so haben wir angenähert

$$h = \frac{p_3}{\gamma} = 100 \text{ m}$$

und folglich aus Gl. (13a)

$$1 + \frac{G_2}{G_1} = 10, \quad \frac{G_2}{G_1} = 9.$$

Nun ist aber für $p_1 = 10$ kg/qm nach der Dampftabelle $\vartheta_1 = q_1 = 179$, $r_1 = 482$, mithin ergibt (14) mit $q_2 = 20$

$$661 + 9 \cdot 20 = 10 \cdot q_3$$

oder

$$q_3 = q = 84{,}1\,, \quad \vartheta_1 = 84{,}1^\circ.$$

Dieser Temperatur entspricht ein Dampfdruck von $p = 0{,}57$ kg/qm oder 5,7 m Wassersäule, so dafs der Injektor bestenfalls noch mit einer Saugsäule von

$$h_2 = 10{,}3 - 5{,}7 = 4{,}6 \text{ m}$$

arbeiten kann. Hierbei würde allerdings die Wassergeschwindigkeit im Saugrohr, abgesehen von den Widerständen, unendlich klein ausfallen, so dafs man sich praktisch mit einer viel kleineren Saugsäule begnügen wird. Es bietet dies um so weniger Schwierigkeiten, als man ja die Höhenlage des stets nur kleinen Apparates gegenüber dem Kessel und dem Speisewasserreservoir (Sumpf) vollkommen in der Hand hat, und kleine Druckhöhenunterschiede auf die Wirkung des Injektors fast gar keinen Einflufs ausüben.

§ 23. Theorie der Nafsdampfmaschinen.

Auspuff- und Kondensationsmaschinen. Kreisprozefs mit vollständiger, umkehrbar adiabatischer Expansion. Vergleich mit dem Carnotprozefs für dasselbe Temperaturgefälle. Vollständige und unvollständige Expansion längs der äufseren Grenzkurve, Berechnung des theoretischen Dampfverbrauchs für Kondensations- und Auspuffmaschinen. Schädlicher Raum und Kompression. Verbund- und Mehrstoffdampfmaschinen. Idealkreisprozefs und thermischer Wirkungsgrad der Nafsdampfmaschinen.

Unter einer Nafsdampfmaschine sei in der Folge allgemein ein Motor verstanden, dem als arbeitender Körper (motorisches Mittel) nasser oder gerade trocken gesättigter Wasserdampf zugeführt wird. Eine solche Maschine besteht im einfachsten Falle aus einem Kessel mit Speisevorrichtung (d. h. einer Pumpe oder einem Injektor), der Rohrleitung und der eigentlichen Dampfmaschine, welche entweder als Kolbenmaschine mit hin und hergehenden Kolben und einem Kurbelgetriebe zur Arbeitsübertragung auf eine rotierende Welle ausgerüstet oder auch unmittelbar als Turbine ausgebildet sein kann. Da bei diesen Einrichtungen der Dampf nach seiner Arbeitsleistung in die Atmosphäre entlassen wird, so bezeichnet man das ganze System wohl auch als eine Auspuffdampfmaschine. Von ihr unterscheidet sich die Kondensationsmaschine lediglich durch Hinzutritt eines Kondensators, in welchem der aus der Maschine entweichende Dampf durch Kühlwasser bei niederem Druck kondensiert und danach das Kondensat durch eine Pumpe wieder entfernt wird. Findet die Kondensation durch Mischung

des Arbeitsdampfes mit dem Kühlwasser statt, ein Vorgang, den wir im vorigen Paragraphen näher untersucht haben, so kann nur ein kleiner Teil des Gemisches wieder durch die Speisepumpe in den Kessel zurückgeführt und von neuem verdampft werden, so dafs der Kreisprozefs des arbeitenden Körpers in diesem Falle, wie auch bei Auspuffmaschinen, welche immer frisches Wasser zur Dampfbildung erfordern, ein offener ist. Wird dagegen der Dampf im Innern eines Röhrensystems kondensiert, welches aufsen von Kühlwasser bespült wird, so bietet die Wiederverwendung des Kondensats zur Kesselspeisung keine Schwierigkeit, nachdem das zur Zylinderschmierung verwendete und mitgerissene Öl abgeschieden ist, und der Prozefs kann in diesem Falle geschlossen verlaufen. Man spricht hierbei von einer Oberflächenkondensation, welche wiederum in Tauch- oder Berieselungsapparaten vor sich gehen kann, je nachdem die Kondensatorrohre vollkommen in das zirkulierende Kühlwasser eingebettet oder blofs von demselben berieselt sind. Das letztere Verfahren wird meist dann gewählt, wenn zur Kondensation nur wenig Wasser zur Verfügung steht, dessen teilweise Verdunstung an der Luft zur Wärmeaufnahme benutzt werden mufs.

Auf den Arbeitsprozefs innerhalb der Maschine haben diese Modifikationen einzelner Apparate naturgemäfs solange keinen Einflufs, als die im Innern herrschenden Drücke und Temperaturen sich nicht ändern. Sehen wir demnach von solchen Änderungen ab, so erkennen wir, dafs der Kreislauf des arbeitenden Körpers im allgemeinen zwischen den beiden Druckgrenzen des Kessels p_1 und des Kondensators p_2 bzw. bei Auspuffmaschinen der Atmosphäre eingeschlossen ist, denen im vorausgesetzten Falle der Verwendung nasser Dämpfe die Sättigungstemperaturen ϑ_1 und ϑ_2 bzw. absolut Θ_1 und Θ_2 entsprechen. Diese beiden Isobaren tragen wir zweckmäfsig in das

Fig. 80.

Arbeitsdiagramm Fig. 80 ein, in welchem die Linien $v''v''$ und $v'v'$ die beiden Grenzkurven andeuten. Wird nun der Maschine durch den Kessel ein Gemisch zugeführt mit einer spezifischen Dampfmenge x_1, und ist dieselbe nach der Expansion im Zylinder auf x_2 gestiegen, so stellt $x_1 x_2$ die zunächst ganz willkürlich angenommene Expansionsdruckkurve dar, welche mit den beiden Isobaren das theoretische Indikatordiagramm umgrenzt. Auf der unteren Isobare wird dem kondensierten Dampfe pro Gewichtseinheit die Wärme

$$Q_2 = x_2 r_2 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

entzogen, worauf das Kondensat mit der Flüssigkeitswärme q_2 unter Aufwendung der im Diagramm Fig. 80 doppelt schraffierten Pumpenarbeit

$$L_2 = (p_1 - p_2)\, v' \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

in den Kessel zurückgebracht wird. Dort mufs es zunächst durch Zufuhr der Flüssigkeitswärme $q_1 - q_2$ auf die Verdampfungstemperatur ϑ_1 gebracht und darauf verdampft werden, wozu eine Gesamtwärmezufuhr von

$$Q_1 = q_1 - q_2 + x_1 r_1 \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

erforderlich ist. Findet nun, was wir zunächst annehmen wollen, keine Wärmezufuhr während der Expansion statt, so kann dieselbe im günstigsten Falle umkehrbar adiabatisch verlaufen, so zwar, dafs

$$\frac{x_2 r_2}{\Theta_2} + S_2' = \frac{x_1 r_1}{\Theta_1} + S_1' \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

und damit

$$Q_2 = \left(S_1' - S_2' + \frac{x_1 r_1}{\Theta_1}\right) \Theta_2 \quad \ldots \ldots \quad (1a)$$

wird. Der gesamte theoretische Arbeitsgewinn L, d. h. die Differenz der im Dampfzylinder geleisteten Arbeit L_1 und der Pumpenarbeit L_2, ergibt sich danach zu

$$L = L_1 - L_2 = \frac{Q_1 - Q_2}{A} \quad \ldots \ldots \quad (5),$$

und entspricht einem Verwandlungswert der zugeführten Wärme vom Betrage

$$\eta = \frac{AL}{Q_1} = 1 - \frac{(S_1' - S_2')\, \Theta_1 + x_1 r_1}{q_1 - q_2 + x_1 r_1} \frac{\Theta_2}{\Theta_1} \quad \ldots \quad (6),$$

oder auch

$$\eta = 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1} - \frac{(S_1' - S_2')\,\Theta_1 - (q_1 - q_2)}{q_1 - q_2 + x_1 r_1}\,\frac{\Theta_2}{\Theta_1}\ . \qquad (6a)$$

Da nun für Wasserdampf hinreichend genau

$$S_1' - S_2' = c' \lg n \frac{\Theta_1}{\Theta_2},\quad q_1 - q_2 = c'\,(\Theta_1 - \Theta_2)$$

ist, so folgt auch für mäfsige Temperaturdifferenzen $\Theta_1 - \Theta_2$, wie sie im Nafsdampfmaschinenbetriebe auftreten, angenähert

$$S_1' - S_2' = 2\,c' \left\{ \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1 + \Theta_2} + \frac{1}{3}\left(\frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1 + \Theta_2}\right)^3 + \ldots \right\} \backsim 2\,c' \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1 + \Theta_2},$$

mithin

$$(S_1' - S_2')\,\Theta_1 - (q_1 - q_2) = 2\,c' \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1 + \Theta_2}\,\Theta_1 - c'\,(\Theta_1 - \Theta_2)$$
$$= \frac{(\Theta_1 - \Theta_2)^2}{\Theta_1 + \Theta_2}\,c',$$

so dafs wir für (6a) auch schreiben dürfen

$$\eta = 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1} - \frac{c'\,(\Theta_1 - \Theta_2)^2}{c'\,(\Theta_1 - \Theta_2) + x_1 r_1} \cdot \frac{\Theta_2}{\Theta_1(\Theta_1 + \Theta_2)} < 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_2} \qquad (6b)$$

Der Verwandlungswert des Kreisprozesses einer Nafsdampfmaschine nähert sich demnach um so mehr demjenigen eines Carnotprozesses zwischen der Kessel- und Kondensatortemperatur, je kleiner die dem Kessel zuzuführende Flüssigkeitswärme $q_1 - q_2$ gegenüber der Verdampfungswärme $x_1 r_1$ ausfällt.

Wäre z. B. die Kesseltemperatur $\vartheta_1 = 160^\circ$, diejenige des Kondensators dagegen $\vartheta_2 = +60^\circ$, entsprechend den absoluten Temperaturen $\Theta_1 = 433^\circ$, $\Theta_2 = 333^\circ$ und den Pressungen $p_1 = 6{,}23$ kg/qcm, $p_2 = 0{,}20$ kg/qcm, bzw. $r_1 = 495$, so hätte man für den entsprechenden Carnotprozefs

$$\eta_0 = 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1} = \frac{100}{433} = 0{,}231$$

und den oben geschilderten Kreisprozefs einer Nafsdampfmaschine mit denselben Temperaturgrenzen für $x_1 = 1$

$$\eta = 0{,}231 - 0{,}017 = 0{,}214.$$

Der Unterschied dieser beiden, wegen des geringen Temperaturgefälles $\Theta_1 - \Theta_2$ nahezu gleich ungünstigen Verwandlungswerte ist nun so unbedeutend, dafs es sich praktisch nicht

lohnt, an Stelle des wirklich ausgeführten Vorgangs einen Carnotprozeſs durchzuführen. An und für sich würde dem nichts im Wege stehen, da man nur die Kondensation nach Erzielung einer Dampfmenge x_3 zu unterbrechen und das Gemisch in einem Kompressorzylinder auf den Kesseldruck umkehrbar

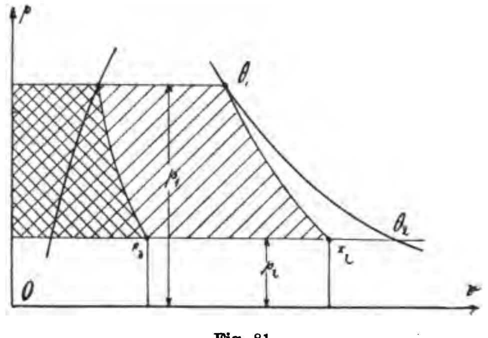


Fig. 81.

adiabatisch zu verdichten hätte. Der Kompressor würde gleichzeitig die Speisepumpe ersetzen,[1]) so daſs seine in Fig. 81 doppelt schraffierte Arbeit L_2 ebenso wie vorher diejenige der Pumpe in der indizierten Dampfarbeit L_1 abzuziehen wäre, um den wirklichen Arbeitsgewinn L zu erhalten.

Die Dampfmenge x_3 würde sich alsdann analog Gl. (4) durch

$$\frac{x_3 r_2}{\Theta_2} + S_2' = S_1' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4a)$$

bestimmen, wenn am Ende der Kompression gerade siedende Flüssigkeit vorhanden sein soll, so daſs in der Tat im Kessel überhaupt keine Flüssigkeitswärme mehr zuzuführen ist, was wir oben als Grund der Abweichung vom Carnotprozeſs erkannten. Praktisch würde sich allerdings insofern eine Schwierigkeit ergeben, als wegen der unvollkommenen Mischung von Flüssigkeit und Dampf eine umkehrbare adiabatische Kompression ebensowenig realisierbar sein dürfte, wie die entsprechende Expansion, welch letzterer Umstand natürlich den Verwandlungswert der Wärme im Carnotschen sowie in dem oben geschilderten Kreisprozesse ungünstig beeinflussen muſs.

---

[1]) Aus diesem Grunde hat ihn Zeuner als »Speisezylinder« bezeichnet.

Das Bestreben der Ingenieure war darum, solange es sich um die Verbesserung des Arbeitsvorgangs an Nafsdampfmaschinen handelte, auf die Vermeidung von Flüssigkeitsniederschlägen im Zylinder überhaupt gerichtet. Hierzu diente zunächst eine möglichst vollkommene Wasserabscheidung vor dem Dampfzylinder und weiterhin die Trennung der Ein- und Auslafsorgane an demselben, so dafs der warm vom Kessel kommende Dampf möglichst wenig mit Oberflächen in Berührung kommen konnte, welche die bei der Expansion abgekühlte Füllung kurz vorher bestrichen hatte. Um schliefslich auch während der Expansion so gut als möglich Flüssigkeitsniederschläge zu verhindern, wird der Arbeitszylinder von Nafsdampfmaschinen mit einem Mantel umgeben, in dem etwas frischer Kesseldampf kondensiert und so eine Abkühlung des Zylinderinnern verhütet. Nehmen wir an, dafs infolge dieser Wirkung der anfänglich trocken gesättigte Arbeitsdampf gesättigt bleibt, also gerade auf der äufseren Grenzkurve expandiert, so können wir leicht den Verwandlungswert der Wärme bei diesem der Wirklichkeit schon erheblich näher kommenden Kreisprozesse Fig. 82 berechnen. Da auch hierbei das Kondensat mit der Verflüssigungstemperatur ϑ_2 in den Kessel unter Aufwand der Pumpenarbeit $L_2 = (p_1 - p_2)\, v'$ eingeführt wird, so ist demselben vor der Verdampfung die Flüssigkeitswärme $q_1 - q_2$ zuzuführen.

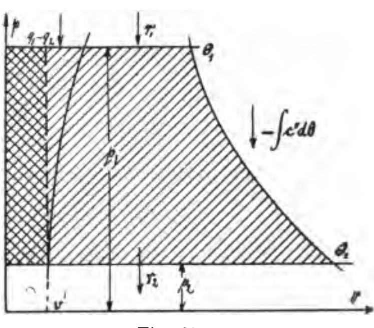


Fig. 82.

Hierzu tritt die Verdampfungswärme und schliefslich, wenn wir von allen Verlusten in der Leitung absehen, der zur Aufrechterhaltung des trockenen Sättigungszustandes nötige Wärmeaufwand. Bedeutet c'' wie früher die spezifische Wärme längs der äufseren Grenzkurve, so haben wir für die gesamte Wärmezufuhr pro 1 kg Arbeitsdampf

$$Q_1 = q_1 - q_2 + r_1 + \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} c''\, d\Theta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7),$$

während die Wärmeentziehung im Kondensator sich auf die Verflüssigungswärme

$$Q_2 = r_2 \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (8)$$

beschränkt. Für Wasserdampf war nun mit $r_0 = 796{,}2$ WE

$$c'' = c' - \frac{r_0}{\Theta} \quad \text{und} \quad q_1 - q_2 = c'(\Theta_1 - \Theta_2),$$

so dafs wir auch statt (7) kürzer schreiben dürfen

$$Q_1 = r_1 + r_0 \operatorname{lgn} \frac{\Theta_1}{\Theta_2} \quad \ldots \ldots \quad (7a)$$

Damit aber folgt für die totale Nutzleistung, d. h. die Differenz der indizierten Dampf- und Speisepumpenarbeit

$$AL = Q_1 - Q_2 = r_1 - r_2 + r_0 \operatorname{lgn} \frac{\Theta_1}{\Theta_2} \quad \ldots \quad (9)$$

mit einem Verwandlungswert der zugeführten Wärme von

$$\eta = \frac{AL}{Q_1} = 1 - \frac{r_2}{r_1 + r_0 \operatorname{lgn} \frac{\Theta_1}{\Theta_2}} \quad \ldots \ldots \quad (10)$$

Hierfür kann man aber auch setzen

$$\eta = 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1} - \frac{r_2 \Theta_1 - r_1 \Theta_2 - r_0 \Theta_2 \operatorname{lgn} \frac{\Theta_1}{\Theta_2}}{\Theta_1 \left(r_1 + r_0 \operatorname{lgn} \frac{\Theta_1}{\Theta_2} \right)} \quad . \quad (10a)$$

Beachtet man nun, dafs für Wasserdampf

$$r = 796{,}2 - 0{,}695\,\Theta = r_0 - c\,\Theta,$$

so hat man auch unter Weglassung aller höheren Glieder in der schon benützten Reihe für $\operatorname{lgn} \frac{\Theta_1}{\Theta_2}$

$$r_2 \Theta_1 - r_1 \Theta_2 - r_0 \Theta_2 \operatorname{lgn} \frac{\Theta_1}{\Theta_2} = r_0 \left(\Theta_1 - \Theta_2 - 2 \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1 + \Theta_2} \Theta_2 \right)$$

oder

$$\eta = 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1} - \frac{r_0 (\Theta_1 - \Theta_2)^2}{\Theta_1 (\Theta_2 + \Theta_2) \left(r_1 + r_0 \operatorname{lgn} \frac{\Theta_1}{\Theta_2} \right)} < 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1} \quad (10b)$$

Setzt man beispielsweise die obigen Zahlenwerte für $\vartheta_1 = 160^0$, $\vartheta_2 = 60^0$ in Gl. (10) ein, so folgt für diesen Kreisprozefs $\eta = 0{,}198$, also ein geringerer Verwandlungswert gegenüber der umkehrbar adiabatischen Expansion bzw. dem reinen Carnotprozesse. Trotzdem erweist sich der zuletzt behandelte Vorgang praktisch als

ökonomischer wegen der Möglichkeit, Wasserniederschläge im Arbeitszylinder so gut wie ganz zu vermeiden, welche die beiden anderen umkehrbar gedachten Prozesse in Wirklichkeit so empfindlich stören, dafs ihr Verwandlungswert bedeutend unter die berechnete Gröfse herabgezogen wird.

Die praktische Durchführung der bisher geschilderten Vorgänge stöfst übrigens, wenn der Kondensatordruck erheblich unter dem Atmosphärendruck liegt, für Wasserdampf auf die grofse Schwierigkeit eines enormen Anwachsens der Zylindervolumina. So hat 1 kg trocken gesättigter Dampf von atmosphärischer Spannung, also bei 100° C, ein spezifisches Volumen von 1,676 cbm, bei +60° aber entsprechend einer Spannung von 0,203 kg/qcm, schon ein Volumen von 7,678 cbm. Demnach müfste ein Zylinder für die gleiche Dampfmenge mit Kondensation etwa das 4,5 fache Volumen besitzen wie im Falle des Auspuffes, womit unabweislich sehr bedeutende Reibungsverluste verbunden wären, welche den Kondensationsgewinn zum gröfsten Teil aufzehren dürften. Um dies zu vermeiden, unterbricht man in der Praxis die Expansion bei einem Drucke $p > p_2$ und entläfst den Dampf durch Öffnung des Auslafsorgans nach dem Kondensator, ruft also künstlich einen plötzlichen Spannungssprung $p - p_2$ hervor. Infolgedessen geht im Diagramm (Fig. 83) die horizontal schraffierte Spitze für die Arbeitsleistung verloren, so dafs, wenn die Expansionslinie etwa nach der äufseren Grenzkurve verläuft, der Verwandlungswert dieses Kreisprozesses augenscheinlich kleiner sein mufs als derjenige des analogen Prozesses mit vollständiger Expansion.

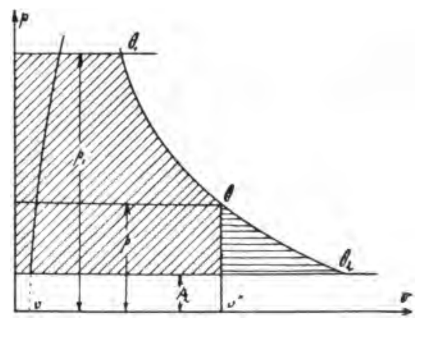


Fig. 83.

Der Verwandlungswert des so entstehenden **Kreislaufes mit unvollständiger Expansion auf der Grenzkurve**, d. h. unter Voraussetzung von Mantelheizung, läfst sich nun leicht berechnen unter Einführung des Volumens v'', der Tem-

peratur Θ und der Verdampfungswärme r, welche der Endspannung p der Expansion entsprechen. Die Arbeit zerfällt nämlich hierbei in zwei Teile, von denen der erstere der vollständigen Expansion von Θ_1 auf Θ zugehört, also aus Gl. (9) durch Einführung von Θ und r an Stelle von Θ_2 und r_2 hervorgeht, während der zweite Bestandteil durch die konstante Druckdifferenz $p - p_2$ und das Volumen $(v'' - v')$ allein bedingt ist. Wir erhalten somit

$$A L = r_1 - r + r_0 \lg n \frac{\Theta_1}{\Theta} + A (p - p_2)(v'' - v') \quad . \quad (11),$$

wogegen die Wärmezufuhr im Gegensatz zu (7) wegen der unvollständigen Expansion

$$Q_1 = q_1 - q_2 + r_1 + \int_{\Theta_1}^{\Theta} c'' \, d\Theta$$

wird. Dafür können wir aber auch wegen der Bedeutung von c'' und q schreiben

$$Q_1 = q_1 - q_2 + r_1 - (q_1 - q) + r_0 \lg n \frac{\Theta_1}{\Theta},$$

oder kürzer

$$Q_1 = q - q_2 + r_1 + r_0 \lg n \frac{\Theta_1}{\Theta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12),$$

worin q die der Temperatur Θ zugehörige Flüssigkeitswärme bedeutet. Somit ergibt sich bei unvollständiger Expansion längs der Grenzkurve ein Verwandlungswert

$$\eta = \frac{A L}{Q_1} = 1 - \frac{q - q_2 + r - A (p - p_2)(v'' - v')}{q - q_2 + r_1 + r_0 \lg n \frac{\Theta_1}{\Theta}} \quad (13)$$

Behalten wir die beiden äufsersten Temperaturen der letzten Beispiele wieder bei, setzen also $\vartheta_1 = 160^\circ$, $\vartheta_2 = 60^\circ$ und denken uns die Expansion beim Atmosphärendruck $p = 1{,}033$ kg/qcm unterbrochen, so ist die Zwischentemperatur $\vartheta = 100^\circ$, bzw. $\Theta = 373^\circ$ und nach der Dampftabelle

$$r = 537 \text{ WE}, \quad q - q_2 = 40 \text{ WE},$$

$$p - p_2 = 0{,}83 \text{ kg/qcm} = 8300 \text{ kg/qm}, \quad v'' - v' = 1{,}675 \text{ cbm/kg}$$

$$A (p - p_2)(v'' - v') = 32{,}3 \text{ WE}.$$

Aufserdem aber hatten wir schon $r_1 = 495$ WE und

$$r_0 \lg n \frac{\Theta_1}{\Theta} = 796{,}2 \lg n \frac{433}{373} = 118{,}8,$$

mithin wird

$$\eta = 1 - \frac{40 + 537 - 32{,}3}{40 + 495 + 118{,}8} = 0{,}164.$$

Da nun das Äquivalent einer Stundenpferdestärke, auf die man in der Technik den Wärmeaufwand zu beziehen pflegt, rd. 637 WE beträgt, so entspricht demselben ein Aufwand von $\frac{637}{0{,}164} = 3884$ WE. Wird der Dampf von $\vartheta_1 = 160^0$ nach Voraussetzung aus Speisewasser von $\vartheta_2 = 60^0$ entwickelt, so ist die pro 1 kg Dampf nötige Wärme

$$q_1 - q_2 + r_1 = 100 + 495 = 595 \text{ WE}$$

und folglich der theoretische Dampfverbrauch der Maschine pro 1 PS-Stunde

$$D = \frac{3884}{595} = 6{,}53 \text{ kg},$$

während in Wirklichkeit die besten Maschinen unter gleichen Verhältnissen 8—9 kg Dampf infolge einiger hier nicht berücksichtigter Verluste erfordern. Würde dagegen dieselbe Maschine mit Auspuff und vollständiger Expansion laufen, wobei dem Kessel unter sonst gleichen Verhältnissen das Speisewasser mit $\vartheta = \vartheta_2 = 100^0$, entsprechend dem Atmosphärendruck, zugeführt wird, so hätte man mit $q = q_2$, bzw. $r = r_2$, womit Gl. (13) in (10) übergeht

$$\eta' = 1 - \frac{537}{495 + 118{,}8} = 0{,}126,$$

also einen erheblich geringeren Verwandlungswert gegenüber dem Prozefs mit Kondensation. Der theoretische Dampfverbrauch stellt sich hier mit einer Erzeugungswärme von

$$q_1 - q + r_1 = 60 + 495 = 555 \text{ WE pro 1 kg}$$

und einem Wärmeaufwand von $\frac{637}{0{,}126} = 5056$ WE auf

$$D' = \frac{5056}{555} = 9{,}11 \text{ kg pro PS-Stunde.}$$

Das Verhältnis der beiden Dampfverbrauchszahlen einer Maschine für Auspuff und Kondensation $D' : D \backsim 1{,}4$ stimmt in der Tat unter den gewählten Verhältnissen gut mit der Erfahrung überein.

Wenn die zuletzt berechneten Verwandlungswerte bei gewöhnlichen Nafsdampfmaschinen mit Mantelheizung nicht ganz erreicht werden, so liegt dies wesentlich an dem Umstande, dafs die Kondensationsverluste beim Dampfeintritt in den vorher abgekühlten Zylinder doch niemals ganz zu vermeiden sind

trotz der Kompression des Dampfes in dem zwischen Zylinderdeckel und Kolben in seiner Totlage eingeschlossenen, durch die Dampfkanäle bis zu den Abschlufsorganen vergröfserten sog. **schädlichen Raum**, der im Indikatordiagramm Fig. 84 mit V_0 bezeichnet ist und augenscheinlich eine Vergröfserung des Hubvolumens zur Erzielung gleicher Arbeitsleistung erfordert. Um durch diese Vergröfserung bei Einzylindermaschinen nicht zu abnormen Volumen zu gelangen, wird die Kompression nicht bis auf den Anfangsdruck p_1, sondern auf einen niedern Druck p' durchgeführt, womit allerdings ein Verlust an Frischdampf zur Auffüllung des schädlichen Raumes bedingt ist, während aufserdem noch Kondensationsverluste infolge der dem Druckunterschiede $p_1 - p'$ entsprechenden Differenz der Sättigungstemperaturen bleiben. Aufserdem aber schleicht ein Bruchteil des Dampfes durch Undichtheiten der Auslafsorgane bzw. des Kolbens ohne Arbeitsleistung durch den Zylinder, der, wenn die Ausflufsregeln von Gasen auch hierfür gelten, ungefähr der Differenz der Sättigungstemperaturen für p_1 und p_2 proportional ausfällt.

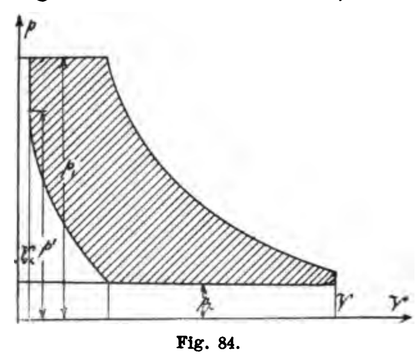


Fig. 84.

Da man nun anderseits bald erkannte, dafs der Verwandlungswert der Wärme im Dampfmaschinenprozefs mit der oberen Temperatur Θ_1 rasch anstieg, so verteilte man, um die eben besprochenen, hiermit ebenfalls zunehmenden Verluste in möglichst engen Grenzen zu halten, die **Arbeitsleistung auf mehrere Zylinder**, von denen der erste frischen Kesseldampf erhielt und ihn nach der Expansion bis auf einen Druck p' an einen zweiten mit entsprechend gröfserem Volumen abgab, in dem wiederum die Expansion bis auf p'' stattfand usw., bis schliefslich im letzten Zylinder der Enddruck p der (unvollständigen) Expansion erreicht und der Dampf in den Kondensator entlassen wurde. Zwischen den einzelnen Zylindern dieser sog. **Verbundmaschinen** befinden sich **Dampfkammern** (sog. **Receiver**), in denen das etwa bei der vorher-

gehenden Expansion gebildete Wasser ausgeschieden bzw. der Dampf im Ruhezustande durch Mantelheizung wieder getrocknet werden kann.

Gewöhnlich werden nun die einzelnen Zylinder der Verbundmaschinen so dimensioniert, dafs jeder derselben angenähert dieselbe Arbeit leistet; die Kompression kann hierbei infolge der nur noch mäfsigen Druckunterschiede in jedem Zylinder bis zum Admissionsdruck desselben gesteigert und so die Verluste infolge der Auffüllung der schädlichen Räume umgangen werden. Abnorme Zylinderdimensionen hat man hierbei nicht zu befürchten, da unter der praktisch zulässigen Voraussetzung, dafs die schädlichen Räume der Zylindervolumen proportional ausfallen, für die Gesamtkompression nur der sehr kleine schädliche Raum V_0 des ersten Zylinders in Frage kommt, wie aus Fig. 85 hervorgeht, in welcher die Hubvolumina der einzelnen Zylinder mit V', V'', V''' usw. bezeichnet sind. Bedeutet dann V' das sog. Admissionsvolumen des ersten Zylinders, d. h. den vom Kolben während der Dampfeinströmung durchstrichenen Raum, so ist die bei der Expansion vom Anfangsdrucke p_1 bis zu irgend einem Drucke p in einem der Zylinder geleistete Arbeit, wenn sowohl die Kompression wie auch die Expansion angenähert nach der Formel $p\,V = C$ verläuft

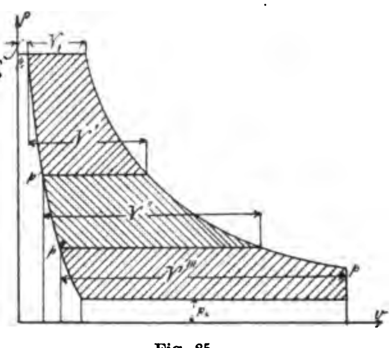


Fig. 85.

$$L = p_1\,(V_1 + V_0)\,\mathrm{lgn}\,\frac{p_1}{p} - p_1\,V_0\,\mathrm{lgn}\,\frac{p_1}{p} = p_1\,V_1\,\mathrm{lgn}\,\frac{p_1}{p},$$

so dafs also für die Arbeit selbst bei vollständiger Kompression der Einflufs derselben und damit derjenige des schädlichen Raumes wegfällt.

Bei der Berechnung der Endpressungen $p'\,p''$ usw. in den einzelnen Zylindern aus dem Verhältnis der Arbeitsbeträge derselben dürfen wir darum vom schädlichen Raume gänzlich absehen und uns mit dem einfacheren Diagramm Fig. 86 begnügen,

wobei nur für den letzten Zylinder, dessen Expansionslinie unvollständig ist, eine für das Gesamtresultat überdies praktisch bedeutungslose Ungenauigkeit unterläuft. Bezeichnen wir nun wieder wie früher mit p_2 den Kondensatordruck und mit p den Enddruck der Expansion entsprechend dem Volumen V, für welche angenähert der Verlauf $p\,V = C$ angenommen werden möge, so ist die Gesamtarbeit nach unserem Diagramm

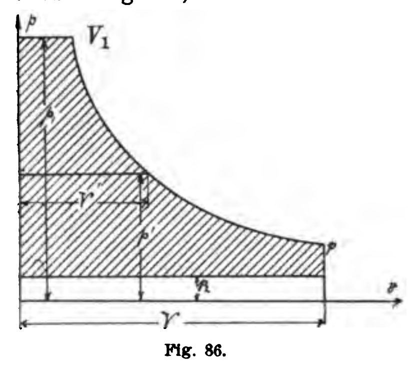


Fig. 86.

$$L_0 = p\,V \operatorname{lgn} \frac{p_1}{p} + (p - p_2)\,V \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13),$$

während für den ersten (Hochdruck-) Zylinder mit dem Enddruck p' die Arbeit sich zu

$$L' = p_1 V_1 \operatorname{lgn} \frac{p_1}{p'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

berechnet. Soll nun dieser Betrag $\frac{1}{n}$ der Gesamtarbeit sein, so hat man auch

$$n\,p_1 V_1 \operatorname{lgn} \frac{p_1}{p'} = p\,V \operatorname{lgn} \frac{p_1}{p} + (p - p_2)\,V,$$

oder da $p_1 V_1 = p\,V$

$$\operatorname{lgn} \frac{p'^{\,n}}{p\,p_1^{\,n-1}} = \frac{p_2}{p} - 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Dieselbe Formel kann auch sogleich für die Berechnung des Enddruckes p'' im zweiten Zylinder benützt werden, wenn wir unter Zusammenziehung der Arbeiten beider Zylinder $\frac{n}{2}$ an Stelle von n setzen usw.

Hätte man z. B. eine Verbundmaschine mit nur 2 Zylindern und Auspuff in die Atmosphäre mit vollständiger Expansion, so wäre $p_2 = p$ und $n = 2$, mithin nach (14) der Enddruck im ersten Zylinder

$$p' = \sqrt{p_1 p_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14\text{a}),$$

und da hierbei auch $p' V' = p_2 V_2$, so folgt für das Volumverhältnis beider Zylinder

$$\frac{V'}{V_2} = \sqrt{\frac{p_2}{p_1}} \quad \ldots\ldots \quad (14\,b)$$

Bei $p_1 = 9$ kg/qcm und $p_2 = 1$ kg/qcm würde sich hieraus

$$p' = 3 \text{ kg/qm} \quad \text{und} \quad V' = \frac{1}{3} V_2$$

ergeben.

Die weitere Verfolgung derartiger Probleme, insbesondere die Untersuchung der hier gänzlich vernachlässigten Druckschwankungen in den Zwischenkammern, welche infolge des endlichen Volumens derselben ganz unvermeidlich sind, ist Aufgabe der Konstruktionslehre und fällt jedenfalls aus dem Rahmen der Wärmetheorie heraus. Dagegen ist hier ein Vorschlag von Du Trembley (1850) zu erwähnen, welcher unter Aufrechterhaltung der vollständigen Expansion des Wasserdampfes, die naturgemäfs nur bis zu einem relativ hohen Druck mit Rücksicht auf die Zylindervolumina durchführbar ist, die Herabziehung der unteren Temperatur Θ_2 durch Kombination der Wasserdampfmaschine mit einer solchen bezweckt, die mit tiefer siedenden Flüssigkeiten arbeitet. Solche Flüssigkeiten, wie Äther, Chloroform, Ammoniak oder schweflige Säure besitzen steiler ansteigende Dampfspannungskurven, also für gleiche Temperatur höhere Dampfdrucke und gleichzeitig viel kleinere spezifische Dampfvolumina als Wasser. Infolgedessen ist es mit ihnen gestattet, etwa im letzten Zylinder einer Verbundmaschine trotz mäfsiger Dimensionen die Expansion fast vollkommen durchzuführen, wobei natürlich die vorgeschaltete Zwischenkammer für den Wasserdampf als Kondensator, für den tiefer arbeitenden Körper dagegen als Kessel wirkt, während ein zweiter Kondensator für denselben noch vorhanden sein mufs. Die Temperaturerniedrigung im letzteren gegenüber der reinen Wasserdampfmaschine ergibt sich einerseits aus der gröfseren Arbeitsleistung, welche unter sonst gleichen Verhältnissen eine geringere Temperaturzunahme des Kühlwassers bedingt, dann aber durch bessere Ausnutzung der Wärmedurchgangsflächen in den beiden letzten Apparaten infolge gröfserer Dichte des arbeitenden Körpers gegenüber dem Wasserdampf bei niederen Spannungen.

Neuere Versuche von Josse[1]) an einer von Behrend (1892) vorgeschlagenen Kombination der Wasserdampfmaschine und einem Schwefligsäurezylinder haben in der Tat eine nicht unerhebliche Verbesserung des Arbeitsprozesses, allerdings bei höheren Anlagekosten, ergeben, so dafs die Verbreitung dieser Anordnung in der Praxis noch sehr fraglich erscheint.[1])

Die eingehende Durchrechnung einer solchen Mehrstoffdampfmaschine setzt natürlich die Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der neben dem Wasserdampf verwendeten Flüssigkeiten bzw. die Aufstellung von Dampftabellen für dieselben voraus, worauf wir später zurückkommen werden. Beachtet man indessen, dafs die Expansion in einem solchen Zusatzzylinder im günstigsten Falle umkehrbar adiabatisch erfolgen kann, so gilt auch hierfür die Gl. (6a), d. h. der Verwandlungswert der im Wasserdampfkondensator frei werdenden, auf einen anderen Körper übertragenen Wärme bleibt wiederum unter demjenigen eines Carnotprozesses für dieselben Temperaturen. Bedeutet wieder Θ_1 die Eintrittstemperatur des Wasserdampfes in den Hochdruckzylinder, Θ_2 die mit der Kondensationstemperatur desselben identische Verdampfungstemperatur des neuen Körpers und schliefslich Θ_3 dessen Kondensationstemperatur, so hätte man für den obern Carnotprozefs mit Wasserdampf

$$A L_1 = Q_1 - Q_2 = \left(1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1}\right) Q_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15),$$

und für den unteren Prozefs mit dem neuen Körper, dem, wenn keine Verluste auftreten, die Wärme Q_2 zugeführt wird, während er bei der Kondensation nach der Arbeitsleistung Q_3 abgibt

$$A L_2 = Q_2 - Q_3 = \left(1 - \frac{\Theta_3}{\Theta_2}\right) Q_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15a)$$

Die ideale Gesamtarbeit ist demnach

$$A L = Q_1 - Q_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15b)$$

---

[1]) Näheres hierüber siehe Josse: Mitteilungen aus dem Maschinenlaboratorium der technischen Hochschule Berlin, III. Heft, 1901, sowie Schreber: Die Theorie der Mehrstoffdampfmaschinen. Leipzig, 1903.

und der Verwandlungswert beider Carnotprozesse zusammen wegen $Q_1 : Q_2 : Q_3 = \Theta_1 : \Theta_2 : \Theta_3$

$$\eta = \frac{A L}{Q_1} = 1 - \frac{Q_3}{Q_1} = 1 - \frac{\Theta_3}{\Theta_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Sollte es z. B. durch reichliche Kühlwasserzufuhr gelingen, die untere Temperatur auf $\vartheta_3 = +27^0$ entsprechend $\Theta_3 = 300$ zu ermäfsigen, so würde mit $\Theta_1 = 433^0$, wie bei den obigen Beispielen, $\eta = 0{,}307$ als äufserster Höchstwert sich ergeben, während wir bei Luftmaschinen schon bedeutend höhere theoretische Verwandlungswerte fanden. Es liegt dies einfach an dem Umstande, dafs die dem Kessel der Dampfmaschine durch die Heizgase zugeführte Wärme zunächst ein enormes Temperaturgefälle ohne jede Arbeitsleistung zurücklegt, dem der Carnotprozefs mit der Kesseltemperatur als Ausgangspunkt nicht gerecht wird. Auf diese Weise geht ein sehr bedeutender Bruchteil des Verwandlungswertes der Heizgaswärme schon im Kessel verloren und der ganze Kreisprozefs der Nafsdampfmaschine erscheint vom wärmetheoretischen Standpunkte aus als verfehlt, trotz aller Verbesserungen durch Verbundwirkung und Kombination mit anderen Arbeitsflüssigkeiten.

Besonders klar tritt dieses Ergebnis und mit ihm der ursprüngliche Einflufs des Kessels auf dasselbe hervor, wenn wir den Verwandlungswert des Dampfmaschinenkreisprozesses mit dem eines Idealvorgangs nach § 16 vergleichen. Für den letzteren haben wir nicht mehr den arbeitenden Körper selbst, sondern den Heiz- und Kühlkörper, also die Feuergase des Kessels und das Kühlwasser im Kondensator als mafsgebend anzusehen. Es sei T_1 die absolute Höchsttemperatur der ersteren, T_2 ihre tiefste Temperatur beim Verlassen der theoretisch vollkommenen Maschine, H ihr Gewicht in der Zeiteinheit und c_p ihre spezifische Wärme bei konstanten Druck, weiterhin K das Gewicht vom Kühlwasser, welches bei der Kondensatortemperatur Θ verdunsten möge, so dafs trotz der Wärmeaufnahme keine Temperaturänderung eintritt. Alsdann gilt für die Konstanz der Entropie, wenn r die Verdampfungswärme des Wassers bei Θ^0 bedeutet

$$H c_p \frac{d T}{T} + \frac{K r}{\Theta} dx = 0,$$

oder integriert zwischen den Grenzen T_2 und T_1 sowie $x = 0$ bis $x = 1$

$$H c_p \lg n \frac{T_1}{T_2} = \frac{K r}{\Theta} \quad \ldots \ldots \quad (17),$$

woraus sich bei bekannten H, c_p, T_1, T_2, Θ und r die Kühlwassermenge K berechnet. Die Wärmezufuhr Q_1' und die Abfuhr Q_2' ergeben sich dann weiter zu

$$\left.\begin{aligned} Q_1' &= H c_p (T_1 - T_2) \\ Q_2' &= K r = H c_p \Theta \lg n \frac{T_1}{T_2} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (18),$$

und folglich das Arbeitsäquivalent bzw. der Verwandlungswert η' dieses Idealvorgangs zu

$$A L' = Q_1' - Q_2' = H c_p \left(T_1 - T_2 - \Theta \lg n \frac{T_1}{T_2}\right) \quad . \quad (18a)$$

$$\eta' = \frac{A L'}{Q_1'} = 1 - \frac{\Theta}{T_1 - T_2} \lg n \frac{T_1}{T_2} \quad \ldots \quad (19)$$

Der Verwandlungswert dieses Vorgangs ist demnach wiederum nur eine Funktion der Grenztemperaturen, wie wir schon oben in § 7 Gl. (13) gefunden haben.

Haben wir nun eine absolute Verbrennungstemperatur über den Rost von $T_1 = 1500^0$ (entsprechend $\tau_1 = 1227^0$ C) und eine Austrittstemperatur der Heizgase von $T_2 = 300^0$ ($\tau_2 = +27^0$), welche mit der Kondensatortemperatur Θ identisch sein soll, so folgt für den Verwandlungswert

$$\eta' = 1 - \frac{300}{1200} \lg n \frac{1500}{300} = 0{,}598,$$

während wir oben im besten Falle bei derselben Kondensatortemperatur auf $\eta = 0{,}307$ geführt würden. Das Verhältnis der beiden Verwandlungswerte

$$\varphi = \frac{\eta}{\eta'},$$

welches man auch als den thermischen Wirkungsgrad des wirklichen Prozesses bezeichnen könnte, wird natürlich noch bei höherer Verbrennungstemperatur und tieferer Kondensatortemperatur im allgemeinen noch ungünstiger ausfallen, wobei wiederum auf den Kessel wegen des hohen Temperaturgefälles zwischen den Heizgasen und dem Wasserdampf der Hauptanteil entfällt.

Kapitel IV.

Das Verhalten der unvollkommenen Gase oder überhitzten Dämpfe.

§ 24. Die Thomson-Joulesche Abkühlung.

Die Versuche von Thomson und Joule. Unvollkommene Gase. Die Planck-Lindesche Gleichung für c_p. Das Luftverflüssigungsverfahren nach Linde.

Ein vollkommenes oder ideales Gas haben wir früher definiert durch die Zustandsgleichung $pv = RT$ sowie durch die Unveränderlichkeit der spezifischen Wärme c_v, woraus sich dann für die Änderung des Energieinhaltes die Beziehung $A\,dU = c_v\,dT$ ergab. Diese Ergebnisse standen mit der kinetischen Gastheorie in vollem Einklange, solange wir von der Einwirkung der einzelnen Moleküle aufeinander absehen durften, was jedenfalls nur im Grenzfalle richtig sein kann. Es bietet nun gar keine Schwierigkeiten, diese Voraussetzung experimentell an beliebigen Körpern zu prüfen, wozu man nur eine bestimmte Gasmenge, z. B. in einer Glasröhre, nach aufsen dicht abzuschliefsen und bei konstant gehaltener Temperatur verschiedenen Pressungen auszusetzen braucht. Wiederholt man diesen Versuch mit anderen Temperaturen, so erhält man eine ganze Reihe zusammengehöriger Werte der drei Gröfsen p, v, T, bzw. für jede der Temperaturen den Verlauf der zugehörigen Isotherme, deren Aufzeichnung im pv-Diagramm einen Überblick über das Verhalten des Körpers gewährt bzw. die empirische Aufstellung der Zustandsgleichung

$$f(pvT) = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

ermöglicht. Auf diese Weise hat z. B. Tumlirz aus den Isothermen Battellis für Wasserdampf die schon oben in § 19 erwähnte Zustandsgleichung

$$p\,(v + 0{,}008402) = R\,T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1a)$$

abgeleitet, worin v das Volumen von 1 kg/cbm bedeutet und $R = 3{,}4348$ zu setzen ist, wenn p in Millimeter Quecksilbersäule gemessen wird. Drücken wir dagegen p in kg/qm aus, so haben wir, da der Volumenmaſsstab sich nicht ändert,

$$R = \frac{3{,}4348 \cdot 10334}{760} = 46{,}7$$

zu setzen. Noch genauer und zwar auch in der Umgebung des kritischen Punktes ist die technisch wichtige Kohlensäure hauptsächlich durch Amagat[1]) untersucht worden, wobei ebenfalls beträchtliche Abweichungen vom idealen Gasgesetze sich ergaben. Dasselbe gilt von einer ganzen Reihe anderer Körper, einschlieſslich der früher als permanente Gase bezeichneten Elemente, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff usw., für welche die entsprechenden Daten dem bekannten Tabellenwerke von Landolt und Börnstein entnommen werden können.

Neben den Abweichungen vom Gasgesetz zeigen alle diese Körper noch thermische Eigenschaften, welche mit denen idealer Gase unvereinbar sind. Läſst man nämlich ein solches unter Abdrosselung seines Überdruckes von einem Gefäſs in ein anderes übertreten, so gilt, wenn in beiden Gefäſsen das Gas mit den Zustandswerten $p_1\ v_1\ U_1$ bzw. $p_2\ v_2\ U_2$ sich in Ruhe befindet, nachdem die kinetische Strömungsenergie wieder in Wärme zurückverwandelt ist, allgemein die schon mehrfach benutzte Formel

$$U_1 + p_1 v_1 = U_2 + p_2 v_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Für vollkommene Gase ist nun

$$A\,(U - U_0) = c_v\,(T - T_0)\,, \quad p v = R\,T$$

also

$$(c_v + A R)\,T_1 = (c_v + A R)\,T_2$$

oder

$$T_1 = T_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2a)$$

---

[1]) Comptes Rendues, 1891, S. 446.

d. h. also, dafs ein vollkommenes Gas durch Abdrosseln des Druckes bei der Strömung keine Temperaturänderung erleidet, nachdem die kinetische Strömungsenergie ausgeglichen ist. Dies letztere erreichten Thomson und Joule, welche zuerst (1854 und 1862) diese Folgerung der Theorie experimentell prüften, durch Anwendung eines porösen Pfropfens (Wattepfropfen), der zwischen zwei Siebe eingeklemmt einen Durchgang ohne nennenswerte Änderung der Geschwindigkeit gestattete (Fig. 87). Die Experimentatoren untersuchten mit dieser einfachen Vorrichtung Luft, Kohlensäure und Wasserstoff und fanden für alle diese Körper Temperaturerniedrigungen ΔT beim Durchströmen, welche sich durch die empirische Gleichung

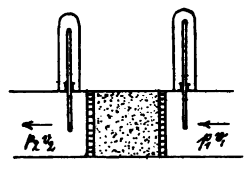


Fig. 87.

$$\Delta T = \frac{\alpha}{T^2} \Delta p \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

ausdrücken liefsen, worin für Luft $\alpha = 20570$, für Kohlensäure dagegen $\alpha = 102\,100$ zu setzen war, wenn p in Atmosphären gemessen wurde. Der entsprechende Wert für Wasserstoff ergab sich ungefähr zu $^1/_{13}$ desjenigen für Luft; die sehr kleinen zugehörigen Temperaturdifferenzen lagen den möglichen Versuchsfehlern zu nahe, um für diesen Körper weiter verwendet zu werden. Die Formel (3) ist übrigens um so genauer, je kleiner die Druckdifferenz zu beiden Seiten des Pfropfens ausfällt, so dafs man an Stelle von (3) genauer schreibt

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\alpha}{T^2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3a),$$

worin für ein vollkommenes Gas $\alpha = 0$ zu setzen wäre, um den Folgerungen aus (2) zu genügen. Spätere Versuche von Natanson (1887) haben übrigens für Kohlensäure noch eine Veränderlichkeit des Koeffizienten α mit dem Drucke ergeben, so zwar, dafs man in erster Annäherung für mäfsige Drucke (in Atmosphären gemessen)

$$\alpha = \alpha_0 \, (1 + \beta p)$$

mit $\alpha_0 = 118000$ und $\beta = 0{,}0107$ zu setzen hätte. Wird der Druck in kg/qm ausgedrückt, so hat man die obigen Werte

von α einfach mit 10333 zu dividieren, erhält also für Luft fast genau $\alpha = 2$.

Aus dem Vorhandensein der Thomson-Jouleschen Abkühlung ergeben sich nun einige Schlufsfolgerungen für die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme c_p der »unvollkommenen« Gase bei konstantem Druck, zu denen wir am einfachsten auf folgendem Wege gelangen. Wir denken uns das Gas aus gesättigtem Dampf von der absoluten Temperatur Θ durch Erwärmung bei konstantem Druck p erzeugt, Fig. 88. Bedeutet nun $\lambda = q + r = q + \varrho + Ap(v'' - v')$ die Gesamtwärme des trocken gesättigten Dampfes, so ist offenbar die Erzeugungswärme des mit unserem unvollkommenen Gase identischen überhitzten Dampfes bis auf eine willkürliche Konstante gegeben durch[1])

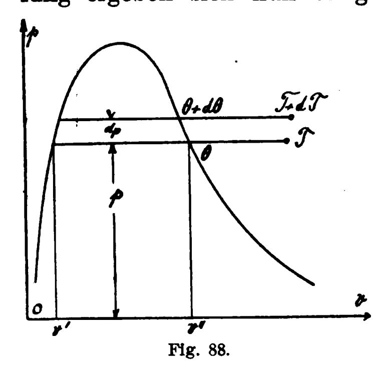


Fig. 88.

$$Q = A\,(U + p\,v) = \lambda + \int_{\Theta}^{T} c_p\,d\,T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Wiederholen wir denselben Vorgang mit einem höheren Drucke $p + dp$, so entspricht demselben nicht nur eine höhere Sättigungstemperatur $\Theta + d\,\Theta$ und eine Gesamtwärme $\lambda + d\,\lambda$, sondern auch eine spezifische Wärme $c_p + \frac{\partial c_p}{\partial p}\,dp$, so dafs wir für eine Endtemperatur $T + d\,T$ nunmehr erhalten

$$Q + d\,Q = \lambda + d\lambda + \int_{\Theta + d\Theta}^{T + d\,T} \left\{ c_p + \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T dp \right\} d\,T \quad . \quad (4a)$$

Um also unser Gas aus dem Zustande p, T in den benachbarten $p + dp$, $T + d\,T$ überzuführen, bedarf es einer durch Subtraktion von (4) und (4a) gegebenen Wärmezufuhr von

---

[1]) Aus $d\,Q = A(d\,U + p\,dv) = A\,d(U + pv) - A\,v\,dp$ folgt nämlich für $dp = 0$ durch Integration

$$Q = A(U + pv) + C.$$

$$dQ = d\lambda + \int_{\Theta + d\Theta}^{T + dT} \left\{ c_p + \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T dp \right\} dT - \int_{\Theta}^{T} c_p \, dT \quad . \tag{4b}$$

oder

$$dQ = d\lambda + \int_{T}^{T+dT} c_p \, dT - \int_{\Theta}^{\Theta + d\Theta} c_p \, dT + dp \int_{\Theta + d\Theta}^{T + dT} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T dT$$

Hierin dürfen wir unbedenklich im letzten Gliede die Grenzen der Integration mit T und Θ vertauschen und haben alsdann, da die beiden anderen Integrale nur zwischen benachbarten Integrationsgrenzen zu nehmen sind, einfacher

$$dQ = d\lambda + c_p \, dT - c_p \, d\Theta + dp \int_{\Theta}^{T} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T dT$$

oder

$$\frac{dQ}{dp} = \left(\frac{d\lambda}{d\Theta} - c_p''\right) \frac{d\Theta}{dp} + c_p \frac{dT}{dp} + \int_{\Theta}^{T} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T dT \quad . \tag{4c}$$

Hierin gilt die in der ersten Klammer stehende spezifische Wärme c_p'' für die unmittelbare Nachbarschaft der Grenzkurve selbst, wie aus der Entstehung dieses Gliedes, nämlich

$$\int_{\Theta}^{\Theta + d\Theta} c_p dT = c_p'' \, d\Theta$$

sofort ersichtlich ist. Daher ist dieser Wert von c_p'', ebenso wie λ, $\frac{d\lambda}{d\Theta}$ und $\frac{d\Theta}{dp}$, eine reine Funktion von Θ oder mit Rücksicht auf die Spannungskurve eine solche von p. Differenzieren wir demnach die Gl. (4c) partiell nach der Temperatur T, so verschwindet das ganze mit $\frac{d\Theta}{dp}$ behaftete Glied und es bleibt

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{dQ}{dp}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(c_p \frac{dT}{dp}\right) + \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T$$

und im speziellen Falle einer Zustandsänderung ohne Wärmezufuhr, also mit $\frac{dQ}{dp} = 0$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(c_p \frac{dT}{dp}\right) + \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Die Einführung der Gesamtwärme λ und der Sättigungstemperatur Θ, welche ja aus dieser Gleichung wieder herausfallen, wird natürlich unnötig, wenn der Druck p des Gases oberhalb des kritischen liegt. Alsdann kann man aber an Stelle von (4) bzw. (4b) sofort mit $\lambda = 0$ und $\Theta = 0$ setzen

$$dQ = \int_0^{T+dT} \left\{c_p + \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T dp\right\} dT - \int_0^T c_p \, dT$$

und gelangt damit noch rascher zu Gl. (5). Verschwindet in dieser Gleichung die Thomson-Joulesche Temperaturerniedrigung $\frac{dT}{dp}$, wie bei vollkommenen Gasen, so wird auch

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = 0,$$

d. h. die spezifische Wärme bei konstantem Druck könnte nur noch mit der Temperatur, nicht aber mit dem Drucke variieren. Dafs c_p für vollkommene Gase auch von der Temperatur unabhängig ist, also konstant ist, folgt dann erst unter Zuhilfenahme der Konstanz von c_v aus der Clausiusschen Beziehung $c_p - c_v = AR$.

Führen wir nunmehr den Ausdruck (3a) in (5) ein, so erhalten wir die von Planck auf ganz anderem Wege abgeleitete Differentialgleichung für c_p, nämlich

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T + \frac{a}{T^2}\left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_p - \frac{2 a c_p}{T^3} = 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5a)$$

deren allgemeines Integral mit einer willkürlichen Funktion f die Form

$$c_p = T^2 f(T^3 - 3ap) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

besitzt. Nun wissen wir aus der Erfahrung, dafs für sehr niedere Drücke, also grofse Verdünnung die Gase sich immer mehr dem Idealzustande nähern, für den die spezifischen Wärmen konstant werden. Mit $p = 0$ haben wir demnach unter Einführung einer Konstanten c_0 für c_p aus (6)

$$f(T^3) = \frac{c_0}{T^2} = \frac{c_0}{(T)^{3 \frac{2}{3}}},$$

wodurch gleichzeitig die Form der bisher willkürlichen Funktion gegeben ist, so dafs wir statt (6) auch schreiben dürfen

$$c_p = \frac{c_0\, T^2}{(T^3 - 3\,\alpha\, p)^{\frac{2}{3}}} = c_0 \left(1 - \frac{3\,\alpha\, p}{T^3}\right)^{-\frac{2}{3}} \quad . \; . \; . \quad (6a)$$

Soll diese einfache Formel für die Abhängigkeit der spezifischen Wärme c_p vom Druck und der Temperatur, welche unabhängig von Planck und nahezu gleichzeitig auch Linde (1897) entwickelt hat, noch im kritischen Punkte, also für p_k und T_k gültig bleiben, wo $c_p = \infty$ wird, so mufs

$$1 - 3\,\alpha\, \frac{p_k}{T_k^3} = 0$$

oder

$$\alpha = \frac{1}{3}\, \frac{T_k^3}{p_k} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6b)$$

sein. Setzt man in diese Gleichung den obigen Wert $\alpha = 20\,570$ für atmosphärische Luft und den kritischen Druck derselben (nach Olszewski), nämlich $p_k = 59$ Atm., ein, so folgt $T_k = 134$, oder $\tau_k = -139^0$, während Olszewski dieselbe zu -140^0 bestimmte. Für Kohlensäure würde sich dagegen mit $p_k = 72{,}9$ und $T_k = 303{,}5$ der Koeffizient $\alpha = 128000$ ergeben, während aus den Thomson-Jouleschen Versuchen bei niederem Drucke hierfür 102000 und aus Natansons empirischer Formel $\alpha = \alpha_0\,(1 + \beta\, p_k) = 210000$ folgt. Die Linde-Plancksche Formel (6a) für c_p ist daher für diesen letzteren Körper nicht hinreichend genau, während ihrer Verwendung für atmosphärische Luft bis auf weiteres nichts im Wege steht. Damit aber sind wir in den Stand gesetzt, das merkwürdige, von

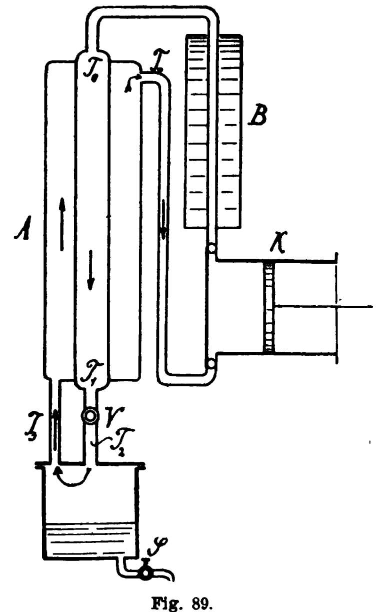


Fig. 89.

Linde (1894) erdachte Verfahren der Luftverflüssigung rechnerisch zu verfolgen.

Dasselbe beruht auf der Verwendung eines Gegenstromapparates A (Fig. 89), in welchem von einem Kompressor K kommende, dann auf die Aufsentemperatur durch Wasser in B wieder abgekühlte Druckluft zum Drosselventil V hinströmt, in diesem unter Erniedrigung des Druckes die Thomson-Joulesche Abkühlung erleidet und schliefslich das Eintrittsrohr umspülend vom Kompressor K wieder angesaugt wird. Infolge der Umspülung des Eintrittsrohres treten die beiden Luftströme miteinander in Wärmeaustausch, so dafs die Luft schliefslich nahezu wieder mit der Aufsentemperatur den Apparat, welcher selbstverständlich gegen das Eindringen von äufserer Wärme so gut als möglich isoliert ist, verläfst. Bezeichnen wir die in der Zeiteinheit (Stunde) zirkulierende Luftmenge mit G, die absolute Temperatur der Luft vor und hinter dem Gegenstromapparat mit T_0, den Druck vor und nach der Kompression mit p_2 bzw. p_1 und schliefslich die Temperaturen vor und hinter dem Regulierventil mit T_1 und T_2, von denen die letztere gleichzeitig mit der Anfangstemperatur der zurückströmenden Luft identisch ist, so besteht zunächst für die Temperaturabnahme im Drosselventil die aus (3a) durch Integration hervorgehende Gleichung

$$T_1^3 - T_2^3 = 3\,\alpha\,(p_1 - p_2), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3\,\text{b})$$

wenn wir von den Druckverlusten bei der Bewegung der Luft durch den Gegenstromapparat ebenso absehen dürfen, wie von der etwaigen Temperaturerhöhung der Luft auf dem Wege von Ventil V durch den Sammeltopf S nach dem Gegenstromapparat. Die zuströmende Luft verliert alsdann in diesem Apparate bei konstantem Drucke p_1 die Wärme

$$Q_1 = G \int_{T_1}^{T_0} c_{p1}\, d\,T,$$

oder wegen (6a)

$$Q_1 = G\,c_0\,(T_0^3 - 3\,\alpha\,p_1)^{\frac{1}{3}} - G\,c_0\,(T_1^3 - 3\,\alpha\,p_1)^{\frac{1}{3}}, \quad . \quad (7)$$

während die zurückströmende den Betrag

$$Q_2 = G \int_{T_2}^{T_0} c_{p2}\, d\,T = G\,c_0\,(T_0^3 - 3\,\alpha\,p_2)^{\frac{1}{3}} - G\,c_0\,(T_2^3 - 3\,\alpha\,p_2)^{\frac{1}{3}} \quad (7\text{a})$$

aufnimmt. Die Differenz beider Wärmemengen ergibt sich aber wegen (3 b) zu

$$Q_1 - Q_2 = G\,c_0\,(T_0^3 - 3\,\alpha\,p_1)^{\frac{1}{3}} - G\,c_0\,(T_0^3 - 3\,\alpha\,p_2)^{\frac{1}{3}} \quad . \quad (7\text{b})$$

und ist wegen $p_1 > p_2$ negativ, d. h. *die zurückströmende Luft nimmt im Gegenstromapparat mehr Wärme auf, als die hinströmende bis zum Ventil V abgibt.* Dieser Wärmeausfall, der überdies nur von der absoluten Temperatur T_0 sowie den Pressungen p_1 und p_2, nicht aber von den Temperaturen T_1 und T_2 zu beiden Seiten des Regulierventils V abhängig und folglich mit der Durchflufsmenge G in der Zeiteinheit konstant ist, wird nun einerseits dazu dienen, die trotz der Isolation in den Apparat eindringende Wärme auszugleichen und weiterhin die Temperatur des ganzen Apparates samt Luftinhalt allmählich zu erniedrigen. Ganz besonders wird dies für die Temperaturen T_1 und T_2 zutreffen, von denen die letztere, wenn die eindringende Wärme im Verhältnis zu der Differenz (7 b) in mäfsigen Grenzen bleibt, schliefslich unter die dem Drucke p_2 entsprechende Siedetemperatur der Luft sinken kann.

Da die Temperatur T_2 hinter dem Regulierventil die tiefste im ganzen Apparat ist, so wird sich auch im Sammelgefäfs S die Wärmezufuhr von seiten einzelner Teile des Apparates bzw. durch diese von aufsen recht stark geltend machen. Dies hat zur Folge, dafs die Luft, welche in das Sammelgefäfs mit T_2 eintritt, dasselbe mit einer höheren Temperatur T_3 verlassen wird, so zwar, dafs

$$Q_3 = G\,c_0\,(T_3^3 - 3\,\alpha\,p_2)^{\frac{1}{3}} - G\,c_0\,(T_2^3 - 3\,\alpha\,p_2)^{\frac{1}{3}} \quad . \quad (8)$$

die Wärmeaufnahme im Sammelgefäfs darstellt, während der Betrag $Q_2 - Q_1 - Q_3$ durch die zurückströmende Luft von aufsen aufgenommen wird. Bezeichnen wir die insgesamt durch Leitung und Strahlung während der Zeiteinheit eindringende Wärme mit Q_0, und mit W den Wasserwert des Apparates, von dem wir annehmen, dafs er auf eine Mitteltemperatur $\frac{1}{2}\,(T_0 + T_3)$ in der Zeit t abgekühlt, die Wärme $W\left((T_0 - \frac{T_0 + T_3}{2}\right) = \frac{1}{2}\,W(T_0 - T_3)$ aufgenommen hat, so ergibt sich für die Zeit t

$$t\,(Q_2 - Q_1) = \frac{1}{2}\,W\,(T_0 - T_3) + t\,Q_0 \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Hierin können wir die durch (7b) gegebene Differenz $Q_2 - Q_1$ noch etwas vereinfachen durch die Überlegung, dafs die Aufsentemperatur T_0 stets hoch über der kritischen liegt und folglich der Bruch $\frac{3ap}{T_0^3}$ einen sehr kleinen Wert besitzt, dessen höhere Potenzen unbedenklich gegen 1 vernachlässigt werden können. Damit wird

$$(T_0^3 - 3ap)^{\frac{1}{3}} = T_0 \left(1 - \frac{3ap}{T_0^3}\right)^{\frac{1}{3}} \backsim T_0 \left(1 - \frac{ap}{T_0^3}\right) \quad . \quad (10)$$

und (7b) geht über in

$$Q_2 - Q_1 = Gc_0 \frac{a(p_1 - p_2)}{T_0^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7c)$$

Setzen wir schliefslich diesen Wert in (9) ein, so folgt

$$t\left(Gc_0\, a \frac{p_1 - p_2}{T_0^2} - Q_0\right) = \frac{W}{2}(T_0 - T_3), \quad . \quad . \quad (11),$$

worin allerdings die schädliche Wärmezufuhr Q_0 noch von der Temperation T_0 und T_3 abhängig sein wird. Wenn wir auch über diese Abhängigkeit a priori nichts aussagen können, so erkennt man doch aus (16) sofort, dafs die Periode der Temperaturerniedrigung für einen Lindeschen Gegenstromapparat um so kürzer ausfällt, je niedriger die Ausgangstemperatur T_0 und je kleiner der Wasserwert W, bzw. je gröfser sowohl die stündliche Durchflufsmenge G als auch die Druckdifferenz $p_1 - p_2$ gewählt wird. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend hat der Engländer Hampson den Lindeschen Apparat für Laboratoriumszwecke, bei denen es sich um eine rasche Erreichung des Siedepunktes im Sammelgefäfs handelt, mit Erfolg modifiziert, ohne doch prinzipiell etwas Neues geschaffen zu haben. Während er mit einem sehr kleinen, an einen kräftigen Kompressor angeschlossenen Apparat die Verflüssigung unter atmosphärischem Drucke schon nach etwa 15 Minuten erreichte, brauchte Linde bei seiner ersten, sehr schwer ausgefallenen Konstruktion nach einem von Schröter 1894 veröffentlichten Diagramm (Fig. 90) ebenso viele Stunden. Später hat auch Linde kompendiöse Apparate mit viel kürzerer Abkühlungsdauer konstruiert, welche besonders in die chemische

Technik Eingang gefunden haben. Für uns hat das Schrötersche Diagramm vor allem darum ein hohes Interesse, weil es nicht nur das stetige Sinken der Temperaturen T_1 und T_3 erkennen läfst, bis beide Kurven gleichzeitig horizontal umbiegen, sondern auch unsere obige Annahme, dafs der Wärmeaustausch im Gegenstromapparat vollkommen von statten geht, durch die gute Übereinstimmung der Eintritts- und Austrittstemperaturen (T_0) während der ganzen Betriebsdauer bestätigt.

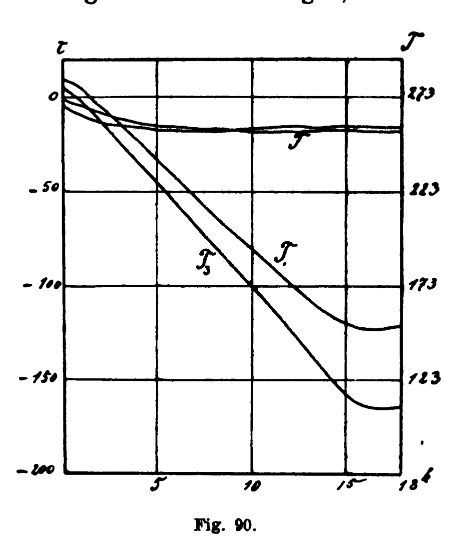


Fig. 90.

Hat nun die Verflüssigung im Sammelgefäfs begonnen, so verläuft der weitere Vorgang stationär, wie auch aus dem Diagramm (Fig. 90) hervorgeht. Alsdann aber wird in der Zeiteinheit die Menge G_1 kg niedergeschlagen, wodurch die Verdampfungswärme $G_1 r$ frei wird. Dieser Betrag führt zusammen mit der gleichzeitig von aufsen in das Sammelgefäfs eindringenden Wärme Q_0' auf die durch (8) gegebene Temperaturerhöhung, so dafs wir jetzt haben

$$G c_0 (T_3^3 - 3 a p_2)^{\frac{1}{3}} - G c_0 (T_2^3 - 3 a p_2)^{\frac{1}{3}} = G_1 r + Q_0' \quad (12)$$

Dazu kommt noch die Gleichung für den Wärmeaustausch im Gegenstromapparat, in welchem jetzt nur mehr die Menge $G - G_1 = G_2$ zurückströmt, so zwar, dafs sie die Wärme

$$Q'_2 = G_2 c_0 (T_0^3 - 3 a p_2)^{\frac{1}{3}} - G_2 c_0 (T_3^3 - 3 a p_2)^{\frac{1}{3}} \quad . \quad (13)$$

aufnimmt, während die hineinströmende Menge G wieder die durch (7) gegebene Wärme

$$Q_1 = G c_0 (T_0^3 - 3 a p_1)^{\frac{1}{3}} - G c_0 (T_1^3 - 3 a p_1)^{\frac{1}{3}}$$

abgibt. Da der Apparat jetzt an keiner Stelle mehr seine Temperatur ändert, so wird die Differenz $Q_2' - Q_1$ lediglich zur Aufnahme äufserer Wärme benutzt, die wir zum Unterschiede von der in das Sammelgefäfs eindringenden Q_0' mit Q_0'' bezeichnen wollen. Wir erhalten alsdann

$$Q_2' - Q_1 = Q_0''$$

oder

$$\left.\begin{array}{l} G_2 c_0 (T_0^3 - 3\alpha p_2)^{\frac{1}{3}} - G_2 c_0 (T_3^3 - 3\alpha p_2)^{\frac{1}{3}} \\ - G c_0 (T_0^3 - 3\alpha p_1)^{\frac{1}{3}} + G c_0 (T_1^3 - 3\alpha p_1)^{\frac{1}{3}} \end{array}\right\} = Q_0''$$

bzw. mit $G_2 = G - G_1$

$$\left.\begin{array}{l} G c_0 (T_0^3 - 3\alpha p_2)^{\frac{1}{3}} - G c_0 (T_3^3 - 3\alpha p_2)^{\frac{1}{3}} \\ - G c_0 (T_0^3 - 3\alpha p_1)^{\frac{1}{3}} + G c_0 (T_1^3 - 3\alpha p_1)^{\frac{1}{3}} \\ - G_1 c_0 (T_0^3 - 3\alpha p_2)^{\frac{1}{3}} + G_1 c_0 (T_3^3 - 3\alpha p_2)^{\frac{1}{3}} \end{array}\right\} = Q_0'' \quad (14)$$

Durch Addition dieser Gleichung zu (12) folgt dann mit $Q_0' + Q_0'' = Q_0$ sowie wegen (3b)

$$G c_0 (T_0^3 - 3\alpha p_2)^{\frac{1}{3}} - G c_0 (T_0^3 - 3\alpha p_1)^{\frac{1}{3}}$$
$$= G_1 r + G_1 c_0 (T_0^3 - 3\alpha p_2)^{\frac{1}{3}} - G_1 c_0 (T_3^3 - 3\alpha p_2)^{\frac{1}{3}} + Q_0, \quad (15)$$

so dafs also wieder die Temperaturen T_1 und T_2 zu beiden Seiten des Regulierventils V, wie schon oben in (11) herausfallen. Für niedere Drucke p_2 kann man in (15) von der Vereinfachung (10) Gebrauch machen und folglich schreiben

$$G c_0 \frac{\alpha(p_1 - p_2)}{T_0^2} = G_1 r + G_1 c_0 (T_0 - T_3) + G_1 c_0 \alpha p_2 \left(\frac{1}{T_3^2} - \frac{1}{T_0^2}\right) + Q_0 \quad (15a)$$

oder unter Weglassung des gegenüber den anderen stets sehr kleinen Gliedes $\alpha p_2 \left(\frac{1}{T_3^3} - \frac{1}{T_0^3}\right)$ kurz

$$G c_0 \frac{\alpha(p_1 - p_2)}{T_0^2} = G_1 r + G_1 c_0 (T_0 - T_3) + Q_0 \quad . \quad (15b)$$

Auf der rechten Seite dieser Gleichungen steht die gesamte von der zirkulierenden Luft G aufzunehmende Wärme, d. h. die Kälteleistung vermehrt, um die Kälteverluste Q_0 im Beharrungszustand. Nimmt man nun an, dafs die Luft aufserhalb der

Maschine und in genügender Entfernung vom kritischen Zustand dem idealen Gasgesetz gehorcht, so ist die zur Verdichtung von G kg nötige Arbeit im günstigsten Fall, d. h. bei isothermischer Kompression

$$L = G R T_0 \lg n \frac{p_1}{p_2}, \quad \ldots \ldots \quad (16)$$

wozu im allgemeinen noch die Arbeit zur Verdichtung des Ersatzes G_1 der in der Maschine niedergeschlagenen Menge von atmosphärischer Spannung p_0 auf den Druck p_2 im Betrage von

$$L_1 = G_1 R T_0 \lg n \frac{p_2}{p_0} \quad \ldots \ldots \quad (16a)$$

hinzutritt. Diese von einem mit Beginn der Verflüssigungsperiode in Wirksamkeit tretenden Hilfskompressor zu leistende Arbeit fällt natürlich fort, wenn der Druck im Sammelgefäſs $p_2 = p_0$ wird, da alsdann der Hauptkompressor den Ersatz direkt der Atmosphäre entnehmen kann. Sehen wir hiervon zunächst ab, so folgt für die Gesamtarbeit zur Verflüssigung von G_1 kg Luft bei $T_3{}^0$ aus den letzten drei Gleichungen

$$L + L_1 = R T_0{}^3 \frac{G_1 r + G_1 c_0 (T_0 - T_3) + Q_0}{c_0 \alpha (p_1 - p_2)} \lg n \frac{p_1}{p_2} + G_1 R T_0 \lg n \frac{p_2}{p_0} \quad (17)$$

Diese Arbeit nimmt unter sonst gleichen Verhältnissen mit wachsenden oberen Drucke p_1 ab, wobei indessen nicht übersehen werden darf, daſs die der Gl. (10) zugrunde liegenden Vernachlässigungen für groſse Werte von p_1 ihre Berechtigung einbüſsen. Andernfalls würde man ja durch unbegrenzte Steigerung von p_1 die Arbeit L beliebig herabziehen können, was mit dem Entropiesatze unvereinbar wäre.

Der Verwandlungswert des ganzen Vorgangs, für den wir mit

$$G_1 r + G_1 c_0 (T_0 - T_3) + Q_0 = Q_2'' \quad \ldots \quad (18)$$

auch schreiben dürfen

$$\eta = \frac{A (L + L_1)}{Q_2''} = \frac{A R T_0{}^3}{\alpha c_0} \frac{\lg n \frac{p_1}{p_2}}{p_1 - p_2} + \frac{A G_1}{Q_2''} R T_0 \lg n \frac{p_2}{p_0} \quad (19)$$

muſs im Gegenteil einen Grenzwert η_m besitzen, durch welchen gleichzeitig das Minimum des Arbeitsaufwandes L_m bestimmt ist. Für den diesem Grenzwert entsprechenden Idealprozeſs lautet

nun, unter Q_1'' die bei konstanter oberer Temperatur T_0 abgeführte Wärme verstanden, die Bedingung für die Unveränderlichkeit der Gesamtentropie

$$\frac{Q_1''}{T_0} = \int_{T_3}^{T_0} \frac{d\,Q_2''}{T}$$

oder, da nach (18) mit Weglassung der schädlichen Wärmezufuhr Q_0

$$d\,Q_2'' = G_1\,c_0\,d\,T + r\,d\,G_1$$

ist,

$$\frac{Q_1''}{T_0} = G_1\,c_0 \operatorname{lgn} \frac{T_0}{T_3} + \frac{G_1 r}{T_3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Daraus folgt für die Minimalarbeit

$$A\,L_m = Q_1'' - Q_2'' = G_1 \left\{ c_0\,T_0 \operatorname{lgn} \frac{T_0}{T_3} + r\,\frac{T_0}{T_3} - r - c_0\,(T_0 - T_3) \right\}$$

und für den idealen Verwandlungswert

$$\eta_m = \frac{A\,L_m}{Q_2''} = \frac{c_0\,T_0 \operatorname{lgn}\frac{T_0}{T_3} + r\,\frac{T_0}{T_3}}{c_0\,(T_0 - T_3) + r} - 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Setzen wir beispielsweise voraus, dafs die Verflüssigung von Luft, wie sie im Hampsons Laboratoriumsapparat unter atmosphärischem Drucke $p_2 = p_1$ erfolgt, so entspricht dies einer Siedetemperatur von $T_2 = 80^\circ$ ($\tau_2 = -193^\circ$ C). Die Verdampfungswärme der Luft wollen wir zwischen derjenigen des Stickstoffes ($r_n = 49$ WE) und des Sauerstoffs ($r_0 = 80$ WE) zu $r = 60$ WE, die Konstante der spezifischen Wärme der Luft dagegen zu $c_0 = 0{,}237$ annehmen und erhalten, wenn die Luft in den Gegenstromapparat mit $p_1 = 100$ Atm. und $T_0 = 290^\circ$ ($\tau_0 = +17^\circ$ C) eintritt, für $G_1 = 1$ kg verflüssigte Luft aus (15b) die Zirkulationsmenge G

$$G = \frac{T_0 - T_2 + \frac{r}{c_0} + \frac{Q_0}{c_0}}{\alpha\,(p_1 - p_2)} \cdot T_0^2 = \frac{290 - 80 + \frac{60}{0{,}237} + \frac{Q_0}{0{,}237}}{20\,570 \cdot 99} \cdot 290^2$$

oder

$$G = \left(19{,}1 + \frac{Q_0}{5{,}7}\right) \text{kg},$$

zu deren Verdichtung nach (16) eine Arbeit von

$$L = \left(19{,}1 + \frac{Q_0}{5{,}7}\right) 29{,}3 \cdot 290 \operatorname{lgn} 100 = \left(19{,}1 + \frac{Q_0}{5{,}7}\right) 39\,100 \text{ m/kg}$$

aufzuwenden wäre. Ohne alle Verluste Q_0 würde demnach 1 kg flüssige Luft

$$L = 19{,}1 \cdot 39100 = 746800 \text{ m/kg oder } 2{,}77 \text{ PS-Stunden}$$

erfordern. Die Kälteleistung der Maschine ist nach (18)

$$Q_2'' = 60 + 0{,}237 \cdot 210 + Q_0 = (109{,}5 + Q_0) \text{ WE}$$

und der Verwandlungswert nach (19)

$$\eta = 16,$$

während derjenige des Idealprozesses nach (21) $\eta_m = 1{,}8$ wird. Das Lindesche Verfahren erfordert demnach ungefähr die $\eta : \eta_m = 9$fache Arbeit des Idealprozesses, was einfach daran liegt, dafs es im Gegensatz zu diesem sowohl in der Abdrosselung des Druckes im Ventil V als auch in dem Wärmeaustausch im Gegenstromapparat irreversible Wärmeübergänge mit erheblichen Temperaturgefällen enthält.

§ 25. Allgemeine Beziehungen zwischen der Energie, der Entropie und der Zustandsgleichung.

Differentialquotienten der Energie und Entropie, Zusammenhang mit den spezifischen Wärmen c_p und c_v. Wärmezufuhr auf der Isotherme. Anwendung auf die Thomson-Joulesche Abkühlung. Zustandsgleichung der Luft nach Planck und Thomson-Joule. Die Isotherme der Luft.

Als eine der Hauptaufgaben der Wärmetheorie bezeichneten wir im ersten Kapitel neben der Ermittlung der Zustandsgleichung diejenige der Energie U der Körper, wozu im dritten Kapitel noch die Entropie S hinzutrat. Für den Fall der vollkommenen Gase hat die Lösung des Problems wegen der grofsen Einfachheit der empirischen Grundlagen keine Schwierigkeiten, und ebenso gelang uns die Aufstellung praktisch brauchbarer Ausdrücke für U und S bei gesättigten bzw. nassen Dämpfen auf Grund der Bedingung des Wärmegleichgewichts zwischen dem dampfförmigen und flüssigen Bestandteil. Bei überhitzten Dämpfen, welche homogene Körper darstellen, fällt diese Bedingung hinweg, ohne dafs hingegen die einfachen für vollkommene Gase gültigen Beziehungen Platz greifen, so dafs wir schon die allgemeinen Gleichungen der Wärmetheorie zu Rate ziehen müssen, um das Verhalten dieser infolgedessen auch als unvollkommene Gase bezeichneten Körper zu studieren.

Schon in § 5 leiteten wir aus der Tatsache, dafs die Energie U eines Körpers durch seinen momentanen Zustand eindeutig bestimmt war, die beiden allgemein gültigen Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} A\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v &= c_v \\ A\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right\} &= c_p \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

ab, welche für konstante Werte von c_p und c_v mit Hilfe des idealen Gasgesetzes in § 6 auf die Formel $A\,d\,U = c_v\,d\,T$ führten. Mit

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

erhalten wir aber auch aus (1) für das vollständige Differential

$$d\,U = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p d\,v$$

$$A\,d\,U = c_v\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \left\{c_p\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p - Ap\right\} d\,v \quad . \quad . \quad (2),$$

oder für eine beliebige umkehrbare Wärmezufuhr

$$d\,Q = A\,(d\,U + p\,d\,v)$$

$$d\,Q = c_v\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + c_p\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Daraus folgt aber für eine adiabatische Zustandsänderung mit $d\,Q = 0$

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{c_p}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Diese Formel kann bei vorgelegter Zustandsgleichung des Körpers dazu dienen, den Verlauf der Adiabate mit Hilfe des Verhältnisses $c_p : c_v = \varkappa$ zu bestimmen. Da hierin die Werte der Differentialquotienten $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ und $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ ebenso wie c_p und c_v erfahrungsgemäſs positiv sind, so muſs auf der Adiabate allgemein das Volumen mit wachsendem Drucke abnehmen. Für den kritischen Punkt wird die Formel (4) unbestimmt, da dort sowohl c_p als auch $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ gleichzeitig unendlich groſs werden. Beachtet man noch die schon in § 1 entwickelte Gleichung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5),$$

so kann man auch statt (4) schreiben

$$\frac{dp}{dv} = \varkappa \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \quad \ldots \ldots \quad (4a)$$

Der Differentialquotient $dp : dv$ auf der Adiabate läfst sich indessen auch gelegentlich auf andere Weise bestimmen, und zwar mit Hilfe der Schallgeschwindigkeit a, für die wir mit $\gamma v = 1$ in § 9 fanden

$$a^2 = g\,\frac{\partial p}{\partial \gamma} = -\frac{g v^2\, dp}{dv} \quad \ldots \ldots \quad (6)$$

Damit erhalten wir zur Bestimmung des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen aus (4) die Gleichung

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{a^2}{v^2 g}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{a^2}{v^2 g}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \quad . \quad (6a),$$

welche in Übereinstimmung mit der obigen Bemerkung stets positive Werte für $\varkappa$ ergibt. Zur Ermittlung der beiden spezifischen Wärmen c_p und c_v selbst reichen indessen die soeben entwickelten Gleichungen, welche lediglich aus dem ersten Hauptsatze der Wärmelehre hervorgegangen sind, auch dann nicht aus, wenn die Zustandsgleichung hinreichend genau gegeben wäre, um aus ihr die Differentialquotienten $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ und $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ zu berechnen. Ist für eine gröfsere Zahl von Zustandspunkten eines Körpers im pv-Diagramm die Thomson-Joulesche Abkühlung bekannt bzw. durch eine einfache Beziehung gegeben, so erhält man aus Gl. (5) des vorigen Paragraphen durch Integration eventuell unmittelbar die spezifische Wärme c_p.

Um den Verlauf der Isotherme mit dem durch (4) bzw. (4a) gegebenen der Adiabate vergleichen zu können, schreiben wir noch (5) in der Form

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \quad \ldots \ldots \quad (5a)$$

und erkennen, dafs für positive Werte der Differentialquotienten auf der rechten Seite das Volumen auf der Isotherme mit wachsendem Drucke abnimmt. Mit (4) folgt alsdann sofort, dafs die Adiabate steiler oder flacher verläuft als die Isotherme, solange $c_p \gtrless c_v$ ist.

Zur Aufsuchung weiterer Beziehungen bedienen wir uns der bisher noch nicht benutzten Definition der Entropie

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{A\,dU}{T} + \frac{Ap\,dv}{T},$$

wofür wir auch mit

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv$$

schreiben dürfen

$$dS = \frac{A}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \frac{A}{T}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p\right\} dv \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Da nun die Entropie S, wie wir früher gesehen haben, eine Zustandsfunktion des betrachteten Körpers ist, so mufs dS ein vollständiges Differential sein, d. h. es ist auch

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T dv$$

eine Formel, welche durch Vergleich mit (7) auf

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v &= \frac{A}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \\ \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T &= \frac{A}{T}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p\right\} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

führt. Differenzieren wir hiervon die erste Gleichung partiell nach v, die zweite nach T, und beachten, dafs

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial v} = \frac{\partial^2 S}{\partial v \partial T} \text{ bzw. } \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial v} = \frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T},$$

so erhalten wir durch Gleichsetzen der so behandelten rechten Seiten von (8)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Mit der ersten Formel (1) zusammen folgt aber hieraus für das vollständige Differential der Energie des Körpers

$$A\,dU = c_v\,dT + A\left\{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right\} dv \quad . \quad . \quad (10),$$

welches sich für vollkommene Gase wegen $pv = RT$ in $A\,dU = c_v\,dT$ vereinfacht. Setzt man dagegen in der zweiten Gl. (1) wegen

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv$$

für konstanten Druck

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

so geht dieselbe über in

$$c_p = A\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + A\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p\right\}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

wofür wir auch wegen der ersten Gl. (1) sowie wegen (9) schreiben dürfen

$$c_p - c_v = AT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Das ist schon die von uns gesuchte zweite Gleichung, welche mit (4) bzw. (6) zusammengenommen die beiden spezifischen Wärmen eines homogenen Körpers bestimmt und für vollkommene Gase wegen $pv = RT$ die Clausiussche Form $c_p - c_v = AR$ annimmt. Da in derselben die Differentialquotienten $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ und $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ fast immer positiv sind, so wird auch $c_p > c_v$ ausfallen. Besitzt ein Körper dagegen ein Minimalvolumen, wie z. B. Wasser bei $+4^0$ C, so ist hierfür $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0$ und folglich $c_p = c_v$, während für tiefere Temperaturen $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p < 0$ und daher $c_p < c_v$ wird.

Beispielsweise hat man für Quecksilber (siehe § 1)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 53\, p_0, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0{,}00018\, v_0,$$

folglich nach (11)

$$c_p - c_v = 2{,}25 \cdot 10^{-5}\, T p_0 v_0,$$

also für 0^0 C, d. h. $T = 273^0$, und Atmosphärendruck oder $p_0 = 10333$ kg/qm mit $v_0 = \frac{1}{13600}$

$$c_p - c_v = 2{,}25 \cdot 10^{-5}\, \frac{273 \cdot 10333}{13600} = 0{,}0047.$$

Da nun in diesem Falle $c_p = 0{,}0333$ ist, so folgt hieraus $c_v = 0{,}0286$, so dafs also für diesen Körper ein erheblicher Unterschied zwischen

den beiden spezifischen Wärmen besteht. Für die meisten anderen Flüssigkeiten fällt derselbe wegen des geringen Ausdehnungskoeffizienten dagegen so klein aus, dafs man ihn für praktische Zwecke unbedenklich vernachlässigen und $c_p = c_v$ annehmen darf. Setzen wir schliefslich den aus unseren Zahlen folgenden Wert

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = 1{,}165$$

mit den beiden obigen Differentialquotienten in die Gl. (6) ein, so ergibt sich für die Schallgeschwindigkeit in Quecksilber

$$a^2 = 3365000\, p_0 v_0$$

also für atmosphärischen Druck

$$a^2 = 2572000 \text{ und } a = 1604 \text{ m/sek.}$$

Wir kehren nunmehr zu Gl. (10) zurück, welche in Verbindung mit $dQ = A\,(dU + p\,dv)$ für eine beliebige Wärmezufuhr die einfache Formel

$$dQ = c_v\,dT + AT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

ergibt. Daraus erkennt man, dafs für isothermische Zustandsänderungen

$$dQ = AT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12\,a)$$

wird, dafs also, da $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ im allgemeinen positiv ist, die isothermische Expansion eine Wärmezufuhr, die entsprechende Kompression eine Wärmeentziehung erfordert.

Aus (12) folgt weiterhin für die Entropiezunahme

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{c_v}{T}\,dT + A\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \quad . \quad . \quad . \quad (13),$$

durch deren Vergleich mit

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T dv$$

sich die Beziehungen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = A\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

ergeben. Diese wiederum führen nach abermaliger partieller Differentiation nach v bzw. nach T und gleichsetzen auf

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = AT\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Führen wir dann noch in Gl. (13) die selbstverständliche Beziehung

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp$$

sein, so geht dieselbe über in

$$dS = \left\{ c_v + AT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right\} \frac{dT}{T} + A \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp,$$

wofür wir wegen (11) und (5) auch kürzer schreiben können

$$dS = \frac{c_p}{T} dT - A \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit der Identität

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp,$$

so folgt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -A \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

und daraus analog (15) aus (14)

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -AT\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Die beiden Formeln (15) und (18) lassen die **Abhängigkeit der Veränderungen der spezifischen Wärmen von der Form der Zustandsgleichung** deutlich hervortreten und bilden mithin, wenn die Gröfsen c_p und c_v als Funktionen von p und T bzw. von v und T gegeben sind, ein scharfes Kriterium für die Richtigkeit der Zustandsgleichung selbst. Ist die letztere empirisch gegeben, so wird man, da durch die zweimalige Differentiation die Abweichungen von der Wirklichkeit bedeutend verstärkt werden, aus (15) und (18) kaum exakte Folgerungen für die Veränderlichkeit von c_p und c_v erwarten dürfen.

So ergibt sich für Wasserdampf aus der Tumlirzschen Gleichung

$$p(v + v_0) = RT$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v + v_0}, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = 0,$$

mithin aus (15) und (18)

$$c_v = c_1 + f_1(T), \quad c_p = c_2 + f_2(T),$$

worin f_1 und f_2 zunächst willkürliche Temperaturfunktionen bedeuten. Nimmt man noch die Gl. (11) zu Hilfe, so folgt

$$c_p - c_v = A \frac{R^2 T}{p(v + v_0)} = AR = \text{Konst.}$$

wie bei vollkommenen Gasen, so dafs jedenfalls

$$f_1(T) = f_2(T)$$

sein mufs. Die beiden spezifischen Wärmen c_p und c_v für Wasserdampf wären demnach reine Temperaturfunktionen, welche sich nur durch eine additive Konstante unterscheiden. Nach neueren Versuchen, auf die wir noch zurückzukommen haben, wächst dagegen c_p auch mit dem Drucke, so dafs die Zustandsgleichung von Tumlirz jedenfalls für derartige Schlufsfolgerungen nicht genau genug ist.

Die Wärmezufuhr bei isothermischer Expansion würde sich für Wasserdampf nach (12a) zu

$$dQ = A \frac{RT}{v + v_0} dv = A p\, dv$$

also der Arbeit selbst, wie bei vollkommenen Gasen äquivalent ergeben. Der Verlauf der Adiabate ist schliefslich nach (12) mit $dQ = 0$ durch die Differentialgleichung

$$\frac{dv}{v + v_0} = -\frac{c_v}{AR} \frac{dT}{T} = -\frac{c_v}{c_p - c_v} \frac{dT}{T}$$

bestimmt, worin das zweite Glied nach den obigen Darlegungen nur mehr Temperaturfunktionen enthält. Nun folgt aber aus der Zustandsgleichung $p(v + v_0) = RT$

$$\frac{dv}{v + v_0} + \frac{dp}{p} = \frac{dT}{T},$$

so dafs wir für die Differentialgleichung der Adiabate auch schreiben dürfen

$$\frac{dp}{p} = \frac{c_v + AR}{AR} \frac{dT}{T} = \frac{c_p}{c_p - c_v} \frac{dT}{T}$$

oder auch

$$\frac{dp}{p} + \frac{c_p}{c_v} \frac{dv}{v + v_0} = 0,$$

eine Formel, die wir auch direkt aus (4) hätten ableiten können. Über den endlichen Verlauf dieser Kurve läfst sich dagegen nicht eher etwas aussagen als bis die Veränderlichkeit der spezifischen Wärmen c_p und c_v bzw. deren Verhältnis gegeben ist. Damit aber ist die Notwendigkeit direkter experimenteller Bestimmungen dieser wichtigen Gröfsen schlagend erwiesen.

Wir wollen nunmehr die oben erhaltenen allgemeinen Beziehungen auf den im letzten Paragraphen behandelten Fall des Durchströmens anwenden und versuchen, die Thomson-Joulesche Abkühlung zu berechnen. Findet während dieses adiabatischen Vorgangs keine Arbeitsabgabe nach aufsen statt, so gilt hierfür (siehe Gl. (2) des § 24)

$$dU + d\,(pv) = 0,$$

oder mit Gl. (10)

$$c_v\,dT + AT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv + A\,v dp = 0.$$

Hierin setzen wir

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp$$

und erhalten

$$\left\{c_v + AT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right\} dT + A\left\{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + v\right\} dp = 0,$$

oder wegen (11) und (5)

$$c_p\,dT + A\left\{v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right\} dp = 0$$

bzw.

$$c_p \frac{dT}{dp} = A\left\{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right\} \quad \ldots \ldots \quad (19)$$

Der Differentialquotient $dT : dp$ ist hierin schon die gesuchte relative Abkühlung, welche für vollkommene Gase mit dem Klammerausdruck der rechten Seite verschwindet. Differenzieren wir die Gl. (19) beidseitig nach T, so folgt

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(c_p \frac{dT}{dp}\right) = AT\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$$

oder auch wegen (18)

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(c_p \frac{dT}{dp}\right) + \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = 0 \quad \ldots \quad (20)$$

Diese Gleichung aber hatten wir schon im vorigen Paragraphen auf ganz anderem Wege abgeleitet und nach Einsetzen des Wertes

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\alpha}{T^2} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (21)$$

integriert, woraus sich dort die Formel (6) bzw. (6a) für c_p nämlich

$$c_p = \frac{c_v T^2}{(T^3 - 3ap)^{\frac{2}{3}}} = c_0 \left(1 - \frac{3ap}{T^3}\right)^{-\frac{2}{3}} \quad . \quad . \quad (22)$$

ergab. Mit derselben ist man aber auch imstande, die Zustandsgleichung selbst aus (19) zu berechnen. Mit der Identität

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v = T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{v}{T}\right)$$

geht diese Gleichung über in

$$A T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{v}{T}\right) = c_p \frac{dT}{dp} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19a),$$

oder

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{v}{T}\right) = \frac{c_p}{A T^2} \frac{dT}{dp}$$

Durch Integration nach T wird hieraus, unter $f(p)$, eine reine Druckfunktion verstanden

$$\frac{v}{T} = f(p) + \frac{1}{A}\int \frac{c_p}{T^2} \frac{dT}{dp} dT.$$

Da nun für vollkommene Gase $dT : dp = 0$ und $pv = RT$ ist, so folgt für die noch unbekannte Druckfunktion $f(p) = \frac{R}{p}$ und damit für die Zustandsgleichung eines unvollkommenen Gases

$$\frac{v}{T} = \frac{R}{p} + \frac{1}{A}\int \frac{c_p}{T^2} \frac{dT}{dp} dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

Setzen wir nunmehr die für Luft angenähert gültigen Beziehungen (21) und (22) ein, so wird in (23)

$$\int \frac{c_p}{T^2} \frac{dT}{dp} dT = \alpha c_0 \int \frac{dT}{T^2 (T^3 - 3\alpha p)^{\frac{2}{3}}} = \alpha c_0 \int \frac{dT}{T^4 \left(1 - \frac{3\alpha p}{T^3}\right)^{\frac{2}{3}}}$$

oder

$$\int \frac{c_p}{T^2} \frac{dT}{dp} dT = \frac{c_0}{3p}\left\{\left(1 - \frac{3\alpha p}{T^3}\right)^{\frac{1}{3}} + C\right\}$$

Die Integrationskonstante bestimmt sich hierin durch die Bedingung, daſs das Integral selbst für $\alpha = 0$ verschwinden muſs, zu $C = -1$ und damit geht (23) für Luft über in die von Planck zuerst abgeleitete Formel

$$\frac{v}{T} = \frac{R}{p} + \frac{c_0}{3\,A p}\left\{\left(1 - \frac{3\,\alpha p}{T^3}\right)^{\frac{1}{3}} - 1\right\} \quad . \; . \; . \quad (23a)$$

oder auch

$$p v = R\,T + \frac{c_0}{3\,A}\,T\left\{\left(1 - \frac{3\,\alpha p}{T^3}\right)^{\frac{1}{3}} - 1\right\} \quad . \; . \quad (23b)$$

In genügender Entfernung vom kritischen Zustande, also für kleine Werte von p bzw. grofse von T darf man nun angenähert schreiben

$$\left(1 - \frac{3\,\alpha p}{T^3}\right)^{\frac{1}{3}} = 1 - \frac{\alpha p}{T^3} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (24)$$

und folglich für (23b)

$$p v = R\,T - \frac{\alpha c_0}{3\,A}\frac{p}{T^2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (25),$$

eine von Thomson und Joule aus der Abkühlungsgleichung (21) unter der Annahme nur kleiner Veränderungen von c_p aufgestellte Zustandsgleichung. Die derselben entsprechende Formel für c_p gaben Thomson und Joule nicht weiter an, sie folgt aus (22) mit der für (25) mafsgebenden Vereinfachung (24) zu

$$c_p = c_0\left(1 + \frac{2\,\alpha p}{T^3}\right) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (22a),$$

während c_v dann aus (11) zu berechnen ist, nachdem die in dieser Gleichung auftretenden partiellen Differentialquotienten aus der Zustandsgleichung (25) abgeleitet sind. Schreiben wir die letztere

$$p\,(v\,T^2 + C_1) = R\,T^3 \quad \text{mit} \quad \frac{\alpha c_0}{3\,A} = C_1 \quad . \; . \quad (25a),$$

so folgt

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{3\,R\,T^2 - 2\,p v T}{v\,T^2 + C_1} = \frac{3\,R\,T^2 - 2\,p v T}{R\,T^3}\,p$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{3\,R\,T^2 - 2\,p v T}{p\,T^2},$$

mithin

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{(3\,R\,T^2 - 2\,p v T)^2}{R\,T^4}.$$

Nun ist aber nach (25a)

$$3\,R\,T^2 - 2\,p v T = \frac{1}{T}\,(R\,T^3 + 2\,C_1 p),$$

also

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{(R T^3 + 2 C_1 p)^2}{R T^6} = R\left(1 + \frac{2 C_1 p}{R T^3}\right)^2$$

oder mit Vernachlässigung des Quadrates des zweiten Gliedes analog (24)

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = R\left(1 + \frac{4 C_1 p}{R T^3}\right) = R\left(1 + \frac{4}{3}\frac{\alpha c_0}{A R}\frac{p}{T^3}\right).$$

Eingesetzt in Gl. (11) gibt dies schliefslich

$$c_p - c_v = A R\left(1 + \frac{4}{3}\frac{\alpha c_0}{A R}\frac{p}{T^3}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

zur Berechnung von c_v mit Hilfe von c_p aus (22a).

Führen wir in die obige Gl. (23b) für **Luft** unter Atmosphärendruck $p = 10333$ kg/qm und 0° C, also $T = 273$ die Beziehung $p v = 29{,}269\, T$ ein, so folgt zunächst mit dem im vorigen Paragraphen ermittelten Werte von $\alpha = 2$, sowie mit $c_0 = 0{,}237$,

$$R = 29{,}3 \text{ und } \frac{c_0}{3 A} = 33{,}4$$

und wir dürfen, wenn der Druck in kg/qm gemessen wird, die Zustandsgleichung der Luft auch schreiben

$$p v = 29{,}3\, T + 33{,}4\, T\left\{\left(1 - 6\frac{p}{T^3}\right)^{\frac{1}{3}} - 1\right\}$$

Für den kritischen Punkt verschwindet, wie wir schon im letzten Paragraphen sahen, der Ausdruck $1 - 3\alpha\frac{p}{T^3}$ und die vorstehende Zustandsgleichung gibt dann einen negativen, also unmöglichen Wert für $p v$. Daraus geht hervor, dafs sie nur in gröfserem Abstande vom kritischen Zustande brauchbar ist, wo wir sie dann auch durch die einfachere Formel (25)

$$p v = 29{,}3\, T - 66{,}7\frac{p}{T^2}$$

ersetzen können. Ganz entsprechend folgt auch für Luft

$$c_p = 0{,}237\left(1 + 4\frac{p}{T^3}\right)$$

$$c_p - c_v = 0{,}0693\left(1 + 9{,}1\frac{p}{T^3}\right)$$

oder auch

$$c_v = 0{,}168\left(1 + 1{,}9\frac{p}{T^3}\right),$$

woraus hervorgeht, dafs die spezifische Wärme c_v der Luft in viel geringerem Mafse mit dem Drucke und der Temperatur veränderlich ist, als die Gröfse c_p. Das Verhältnis beider ergibt sich somit zu

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = 1{,}41\left(1 + 2{,}1\,\frac{p}{T^3}\right)$$

mit ungefähr derselben Veränderlichkeit wie c_v. Beispielsweise erhält man aus unseren Formeln für

	$\tau =$	-100°	0°	$+100^\circ$
entsprechend	$T =$	173°	273°	373°
und $p = 10000$ kg/qm	$c_p =$	0,2388	0,2375	0,2372
	$c_v =$	0,1684	0,1682	0,1680
bei $p = 100000$ kg/qm	$c_p =$	0,2553	0,2437	0,2388
	$c_v =$	0,1726	0,1698	0,1684

Mit Hilfe der Zustandsgleichung (25) bzw. (25a) können wir aber auch noch die Arbeit und Wärmezufuhr auf der Isotherme der Luft berechnen. Die Arbeit ergibt sich zunächst aus

$$dL = p\,dv$$

oder da nach (25a) allgemein

$$dv = \left(\frac{R}{p} - \frac{2\,C_1}{T^3}\right) dT - RT\frac{dp}{p^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

ist, so folgt für $dT = 0$

$$dv = -RT\frac{dp}{p^2} \quad \text{und} \quad dL = -RT\frac{dp}{p} \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

ganz wie bei vollkommenen Gasen, sowie entsprechend der im letzten Paragraphen der Formel (16) zugrunde liegenden Annahme. Die Wärmezufuhr dagegen berechnet sich aus (12a) mit (28) und

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T}\left(1 + \frac{2\,C_1}{R}\,\frac{p}{T^3}\right)$$

zu

$$dQ = -ART\left(1 + \frac{2C_1}{R}\,\frac{p}{T^3}\right)\frac{dp}{p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

oder integriert von einem Anfangsdruck p_0 ab

$$Q = ART\left(\lg n\,\frac{p_0}{p} + \frac{2\,C_1}{R}\,\frac{p_0 - p}{T^3}\right).$$

Setzen wir hierin wieder den Wert von C_1 nach (25 a) ein, so folgt

$$Q = A R T \lg n \frac{p_0}{p} + \frac{2}{3} \alpha c_0 \frac{p_0 - p}{T^3} \quad . \quad . \quad . \quad (30),$$

worin die erste Form das Äquivalent der Arbeit darstellt, während die zweite durch die Thomson-Joulesche Abkühlung unmittelbar bedingt ist.[1]) Man erkennt aus (30), dafs wie bei vollkommenen Gasen auch hier bei der Expansion eine Wärmezufuhr und bei der Kompression eine Wärmeentziehung sich ergibt.

Schliefslich sei noch darauf hingewiesen, dafs es mit den obigen Beziehungen keine Schwierigkeit bietet, aus (4) die Differentialgleichung der Adiabate für die Luft als unvollkommenes Gas zu entwickeln, deren Integration allerdings nur näherungsweise durchführbar ist.

---

[1]) Die Gl. (30) kann man unter Zuhilfenahme der Zustandsgleichung (25) und der Thomson-Jouleschen Abkühlung (21) auch direkt aus dem in Fig. 91 dargestellten Elementarkreisprozefs ableiten, der zwischen zwei benachbarten Kurven konstanten Druckes und einem Isothermenelemente verläuft und dessen Arbeitsbetrag durch $v\,dp$ gegeben ist. Läfst man die hierdurch um dp komprimierte Luft durch ein Drosselventil wieder zurückströmen, so erniedrigt sich ihre Temperatur um $dT = \frac{\alpha}{T^2} dp$, so dafs man ihr, um sie wieder auf T zu erwärmen, die Wärme $c_0\,d\,T$ zuführen mufs. Bedeutet dann $d\,Q$ die Wärmezufuhr während der isothermischen Kompression, so gilt für den Gesamtprozefs

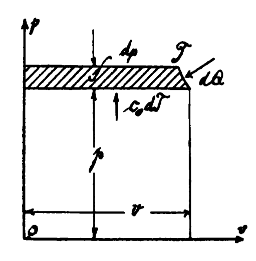


Fig. 91.

$$A\,v\,dp + c_0 d\,T + d\,Q = 0$$

oder

$$d\,Q = -\,A\,d(p\,v) + A\,p\,dv - c_0\,d\,T.$$

Hierin ist wegen der isothermischen Zustandsänderung siehe Gl. (25) und (27)

$$d(p\,v) = -\frac{\alpha\,c_0}{3\,A}\frac{dp}{T^2}, \quad p\,dv = -\,R\,T\frac{dp}{p}$$

und schliefslich das letzte Glied

$$c_0\,d\,T = \alpha\,c_0\frac{dp}{T^2},$$

durch deren Einführung und Integration man wieder Gl. (30) erhält.

§ 26. Die Zustandsgleichungen von Van der Waals und Clausius.

Zerlegung des Clausiusschen Virials für Moleküle und Atome. Molekulares Volumen und molekularer Druck. Die Zustandsgleichung. Satz von Maxwell über den Verlauf der idealen Isotherme im Sättigungsgebiet. Berechnung der Verdampfungswärme, der Energie und Entropie.

Die im letzten Paragraphen versuchte Ableitung der Zustandsgleichung überhitzter Dämpfe oder unvollkommener Gase gründete sich auf die Temperaturänderung bei der Abdrosselung des Druckes, welche bei vollkommenen Gasen nicht auftreten konnte. Es liegt nun auf der Hand, dafs diese Erscheinung allein das Verhalten der in Frage stehenden Körper um so weniger nach allen Richtungen zu bestimmen vermag, als der gesetzmäfsige Verlauf nur für wenige Stoffe und zwar innerhalb enger Beobachtungsgrenzen festgelegt ist. Daher kam es auch, dafs die aus ihr entwickelte Zustandsgleichung wiederum nur eine beschränkte Gültigkeit besitzt und jedenfalls nur als erste Annäherung für solche Körper angenommen werden konnte, an welchen die Thomson-Joulesche Abkühlung wirklich zutage getreten ist. Der holländische Physiker Van der Waals hat nun (1873) gezeigt, dafs man eine Zustandsgleichung, welche allgemeiner ist als das Gasgesetz, aus denselben molekular-theoretischen Betrachtungen, welche diesem zugrunde lagen, ableiten kann und zwar unter Berücksichtigung der zwischen den Molekülen wirksamen Kräfte und des von den Molekülen selbst eingenommenen Raumes. Zu diesem Zwecke greifen wir wieder auf die in § 2 abgeleitete Gleichung (3) für das Virial eines im scheinbaren Ruhezustande befindlichen Systems von Molekülen zurück und schreiben sie in der Form

$$\frac{1}{2}\Sigma m[w^2] = -\frac{1}{2}\Sigma(Xx + Yy + Zz) \quad . \quad . \quad . \quad (1),$$

worin auf der linken Seite $[w]$ die mittlere Geschwindigkeit eines Massenpunktes m mit den Koordinaten x, y, z bedeutet, auf den die Kräfte X, Y, Z in den Achsenrichtungen wirken. Bestehen die Moleküle des Körpers aus einzelnen Atomen, so beziehen sich alle diese Gröfsen auf die letzteren, so dafs wir auch das System der Moleküle von demjenigen der Atome in den Molekülen trennen können, indem wir die absoluten Koordinaten

x, y, z der Atome zerlegen in diejenigen x', y', z' der Molekülschwerpunkte und x'', y'', z'' der Atome im Moleküle. Verfahren wir dann ebenso mit der Geschwindigkeit, welche in die Molekulargeschwindigkeit w' und die relative Atomgeschwindigkeit w'' gegen den Molekülschwerpunkt zerlegt wird, so dürfen wir an Stelle von (1) auch schreiben

$$\frac{1}{2} \Sigma m [w'^2] + \frac{1}{2} \Sigma m [w''^2] = \left. \begin{matrix} -\frac{1}{2}\Sigma(Xx' + Yy' + Zz') \\ -\frac{1}{2}\Sigma(Xx'' + Yy'' + Zz'') \end{matrix} \right\} \quad (1a)$$

Hierin berechnet sich der auf die Moleküle bezügliche Bestandteil des Virials auf der rechten Seite in derselben Weise wie in § 2, wenn wir nur noch den äufseren Druck p um den Betrag p' vermehren, welcher der gegenseitigen Anziehung der Moleküle entspricht, zu

$$-\frac{1}{2} \Sigma (Xx' + Yy' + Zz') = \frac{3}{2} (p + p') V, \quad . \quad . \quad (2)$$

unter V das Gesamtvolumen des Systems verstanden. Dadurch geht (1a) über in

$$\frac{1}{2} \Sigma m [w'^2] + \frac{1}{2} \Sigma m [w''^2] = \left| \begin{matrix} +\frac{3}{2}(p + p') V \\ -\frac{1}{2}\Sigma(Xx'' + Yy'' + Zz'') \end{matrix} \right\} \quad (3),$$

worin sich der noch übrig bleibende Teil des Virials auf der rechten Seite lediglich auf die innerhalb der Moleküle wirkenden Kräfte zwischen den Atomen bezieht. Beachten wir nunmehr, dafs auch das System der Atome in den Molekülverbänden sich ebenso im scheinbaren Gleichgewichte befindet, wie das System der Moleküle, während ihm aber nur der im Vergleich zu V sehr kleine Raum V' zur Verfügung steht, auf dem naturgemäfs der äufsere Druck $p + p'$ lastet, so haben wir für das Gleichgewicht der Atome im Molekülverbande die Gleichung

$$\frac{1}{2} \Sigma m [w''^2] = \frac{3}{2} (p + p') V' - \frac{1}{2} \Sigma (Xx'' + Yy'' + Zz'') \quad (4),$$

nach deren Subtraktion von (3)

$$\frac{1}{2} \Sigma m [w'^2] = \frac{3}{2} (p + p') (V - V') \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

übrig bleibt. Für vollkommene Gase geht diese Formel unter Vernachlässigung des von der gegenseitigen Wirkung der Mole-

küle aufeinander herrührenden Druckes p' sowie des Volumen V' über in

$$\frac{1}{2}\Sigma m[w'^2] = \frac{3}{2} p V = \frac{3}{2} G p v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5a),$$

unter G das in dem Volumen V enthaltene Gewicht verstanden. Vergleicht man dies Ergebnis mit dem Gasgesetz

$$pv = RT,$$

so folgt die absolute Temperatur

$$T = \frac{\Sigma m[w'^2]}{3 G R},$$

d. h. die absolute Temperatur eines Gases ist lediglich der fortschreitenden kinetischen Molekularenergie proportional und unabhängig von dem auf die Bewegung innerhalb der Moleküle entfallenden Energiebetrage. Überträgt man diesen Satz auf unseren allgemeineren Fall, wofür sich allerdings ein strenger Beweis bisher nicht erbringen liefs, so schreibt sich die Formel (5) unter gleichzeitiger Einführung eines spezifischen Molekularvolumens b durch $Gb = V'$

$$RT = (p + p')(v - b) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Dies ist schon die von Hirn und Van der Waals gegebene Gleichung, welche nach ihrem Urheber auch die tropfbaren Flüssigkeiten umfassen soll, da in denselben ebenso wie in Gasen und Dämpfen, abgesehen vom Gewichtsunterschiede, überall derselbe Druck p herrscht, eine Bedingung, welche unserer Umformung des Ausdruckes für das Virial zugrunde lag. Bei tropfbaren Flüssigkeiten ist der Volumen b jedenfalls schon von derselben Gröfsenordnung wie v, während der sog. molekulare Druck p', welcher eng mit das Oberflächenspannung zusammenhängt, meist viel gröfser als p ausfällt. Um über die Abhängigkeit der Gröfse p' von den anderen Variabelen Aufschlufs zu erhalten, schreiben wir Gl. (6) in der Form

$$RT = pv\left(1 - \frac{b}{v}\right) + p'v\left(1 - \frac{b}{v}\right),$$

welche für grofse spezifische Volumina v sich der idealen Gasgleichung nähert, wenn p' rascher abnimmt als v wächst. In der einfachsten Weise wird dieser Bedingung durch

$$p' = \frac{a}{(v+i)^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

genügt, worin a und i neue Konstante bedeuten. Van der Waals setzt sogar mit $i = 0$ noch kürzer

$$p' = \frac{a}{v^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7a)$$

und versucht, diese Formel dadurch plausibel zu machen, dafs er den molekularen Druck analog der Gravitation dem Produkte der in den Volumeinheiten enthaltenen Massen direkt proportional annimmt, ohne dafs ihm jedoch hierfür ein strenger Beweis gelingt. Mit (7) erhalten wir nunmehr an Stelle von (6) die Zustandsgleichung

$$R\,T = \left(p + \frac{a}{(v+i)^2}\right)(v-b) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

und mit (7a) die einfachere van der Waalssche Form

$$R\,T = \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8a)$$

Die letztere eignet sich besonders zum Vergleiche mit den uns schon bekannten Formeln, z. B. derjenigen für Wasserdampf von Tumlirz, welche lautete

$$R\,T = p\,(v + v_0).$$

Ziehen wir dieselbe von (8a) ab, so wird unter gleichzeitiger Vernachlässigung des Produktes $\frac{a\,b}{v^2}$

$$a = p\,v\,(b + v_0)$$

oder, indem wir in erster Annäherung wieder $p\,v = R\,T$ setzen

$$a = R\,(b + v_0)\,T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Anderseits hatten wir für atmosphärische Luft im vorigen Paragraphen die Näherungsformel (25)

$$R\,T = p\,v + C_1 \frac{p}{T^2}$$

gefunden, welche mit (8a) wieder unter Vernachlässigung von $\frac{a\,b}{v^2}$ ergibt

$$C_1 \frac{p}{T^2} = \frac{a}{v} - p\,b$$

bzw. nach Elimination von v durch $pv = RT$

$$a = R\frac{C_1 + bT^2}{T} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (10)$$

Aus diesen beiden natürlich ebenfalls nur beschränkt gültigen Beziehungen (9) und (10) geht jedenfalls hervor, dafs die Gröfse a selbst im allgemeinen keine Konstante, sondern eine Temperaturfunktion ist, was zuerst Clausius erkannt zu haben scheint. Der Umstand, dafs wir für diese Funktion zwei verschiedene, schwer zu vereinigende Ausdrücke erhielten, erklärt sich lediglich aus der nur angenäherten Gültigkeit der empirischen Zustandsgleichungen, welche damit das Verhalten der Körper nicht vollkommen erschöpfend wiedergeben. Wir müssen uns demnach die Bestimmung dieser Temperaturfunktion für jeden einzelnen Körper vorbehalten und begnügen uns zunächst mit der von Clausius angegebenen Form der Zustandsgleichung

$$RT = \left(p + \frac{a_0 f(T)}{(v+i)^2}\right)(v - b)$$

oder

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_0 f(T)}{(v+i)^2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (11),$$

welche mit $f(T) = 1$ und $i = 0$ in (8a) übergeht. Bei der vorläufigen Unbestimmtheit der Funktion $f(T)$ hat es den Anschein, als ob die so gewonnene Zustandsgleichung überhaupt gegenüber den uns schon bekannten empirischen Formeln keinen Fortschritt bedeutet und in der Tat haben die Techniker bisher nur selten von den Gl. (11) bzw. (8) oder (8a) Gebrauch gemacht. Indessen erlauben dieselben einige so wichtige und allgemeine Schlufsfolgerungen auf das wirkliche Verhalten des in Frage stehenden Körpers, dafs wir sie auch in einem Lehrbuche der technischen Physik nicht übergehen durften. Zunächst erkennt man, dafs auf den Isothermen nach Gl. (11) für $v = \infty$, $p = 0$ wird, d. h. dafs sie der Volumenachse asymptotisch sich nähern. Anderseits darf aber auch p niemals negativ werden, d. h. es kann das Volumen nicht kleiner als $v = b$ werden, wofür $p = \infty$ ist. Somit haben die Isothermen noch eine zweite Asymptote $v = b$ parallel der Druckachse im pv-Diagramm. Da schliefslich die Isothermen für das Volumen vom dritten Grade

sind, so wird jede Isobare sie in drei Punkten schneiden, wie aus Fig. 92 hervorgeht, welche den Verlauf der von Andrews, Amagat und anderen Forschern empirisch ermittelten Isothermen wenigstens aufserhalb des Sättigungsgebietes befriedigend wiedergibt. Innerhalb desselben ergibt unsere Formel eine doppelte Umkehr des Verlaufes der Isothermen, während in Wirklichkeit dort der Druck konstant bleibt. Dieser Widerspruch erklärt sich ohne weiteres dadurch, dafs unsere Zustandsgleichung nur für homogene Körper gilt, deren stetigen Übergang aus dem flüssigen und dem dampfförmigen Zustand der theoretische Verlauf andeutet, während der wirkliche Verlauf der gleichzeitigen Existens von Flüssigkeit und Dampf entspricht.

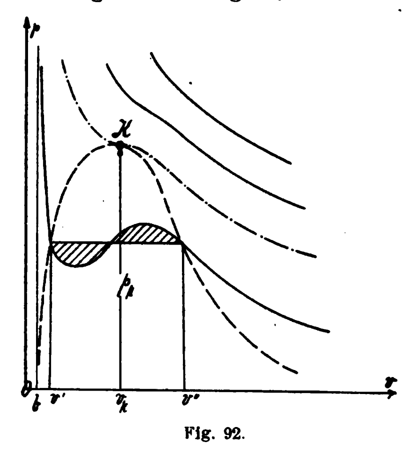


Fig. 92.

Sollen die beiden Vorgänge einander gleichwertig sein, so mufs, worauf Maxwell zuerst aufmerksam machte, einerseits die von der theoretischen Isotherme und der Isobare $p =$ Konst. innerhalb des Sätttigungsgebietes eingeschlossene Fläche, welche die Differenz der auf beiden Wegen geleisteten Arbeit darstellt, verschwinden, und anderseits müssen auch die für beide Wege nötigen Wärmezufuhren, von denen die eine mit der Verdampfungswärme r identisch ist, übereinstimmen.

Diese Sätze können wir nun zur Bestimmung der Funktion $f(T)$ sowie der Verdampfungswärme benutzen, und führen zu diesem Zwecke die der Temperatur T entsprechenden spezifischen Volumina v' und v'' der siedenden Flüssigkeit und des trockenen Dampfes ein, mit denen die Isotherme in das Sättigungsgebiet eintritt. Alsdann folgt aus dem ersten Satze

$$p\,(v'' - v') = \int_{v'}^{v''} p\,dv,$$

worin das Integral der rechten Seite sich über den theoretischen Verlauf erstreckt. Unter Einführung von p aus der Zustandsgleichung (11) erhalten wir

$$p\,(v'' - v') = R\,T \int_{v'}^{v''} \frac{dv}{v-b} - a_0 f\,(T) \int_{v'}^{v''} \frac{dv}{(v+i)^2}$$

oder

$$p\,(v'' - v') = R\,T \operatorname{lgn} \frac{v''-b}{v'-b} - a_0 f\,(T) \frac{v''-v'}{(v''+i)\,(v'+i)} \quad (12)$$

Die in dieser Formel stehenden Volumina v' und v'' entnehmen wir als kleinste und gröfste Wurzeln der Gleichung

$$p = \frac{R\,T}{v-b} - \frac{a_0 f\,(T)}{(v+i)^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13),$$

womit aus (12) der Druck p im Sättigungsgebiete in Übereinstimmung mit der Erfahrung sich als reine Temperaturfunktion ergibt. Kennt man umgekehrt diese Funktion, etwa aus dem Verlauf der empirischen Dampfspannungskurve so ist auch $f\,(T)$ hierdurch bestimmt. Mit Hilfe der Dampftabelle kann man übrigens noch einfacher den Wert von $f\,(T)$ für jede Temperatur am bequemstem mit Hilfe der zweiten Gl. (13) ermitteln und graphisch auftragen.

Für die Berechnung der Verdampfungswärme r greifen wir auf die Gl. (12a) des letzten Paragraphen zurück, welche uns die Wärmezufuhr bei isothermischer Zustandsänderung liefert. Wir erhalten so

$$r = A\,T \int_{v'}^{v''} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v d\,v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Nun ist aber nach unserer Gl. (11)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} - \frac{a_0}{(v+i)^2} \frac{d f(T)}{d\,T} \quad . \quad . \quad . \quad (11a),$$

mithin

$$r = A\,R\,T \int_{v'}^{v''} \frac{d\,v}{v-b} - A\,a_0\,T \frac{d f(T)}{d\,T} \int_{v'}^{v''} \frac{d\,v}{(v+i)^2}$$

oder

$$r = A\,R\,T \operatorname{lgn} \frac{v''-b}{v'-b} - A\,a_0\,T \frac{d f(T)}{d\,T} \frac{v''-v'}{(v''+i)\,(v'+i)} \quad (15)$$

Nach Elimination von v' und v'' aus 13) erscheint auch r als reine Temperaturfunktion, welche für $v' = v''$, also im kritischen Punkte verschwindet. Aus (15) und (12) ergibt sich natürlich sofort die innere latente Wärme $\varrho = r - Ap(v'' - v')$ zu

$$\varrho = -A a_0 \frac{v'' - v'}{(v'' + i)(v' + i)} \left\{ T \frac{d f(T)}{d T} - f(T) \right\} \quad . \quad (16)$$

Setzen wir den Ausdruck schliefslich in die Clapeyronsche Gleichung

$$r = A T (v'' - v') \frac{dp}{dT}$$

ein, so erhalten wir für den Differentialquotienten der Dampfspannungskurve

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{v'' - v'} \int_{v'}^{v''} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17),$$

welcher demnach nichts anderes als den Mittelwert von $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ auf der Isotherme innerhalb des Sättigungsgebietes darstellt. Im kritischen Punkt wird $v'' = v' = v_k$ und daher nimmt dort (17) den Grenzwert

$$\frac{d p_k}{d T_k} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v_k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17a)$$

an, während darüber hinaus (17) seinen Sinn verliert.

Um nun die Konstanten unserer Zustandsgleichung zu bestimmen, kehren wir noch einmal zur Fig. 92 zurück und erinnern uns, dafs im kritischen Punkte die Isotherme parallel der Volumenachse das Grenzgebiet berührt. Daher mufs dort der Differentialquotient

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2 a_0 f(T)}{(v+i)^3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

verschwinden. Aufserdem aber verschwinden dort die beiden entgegengesetzten Bogen der theoretischen Isotherme im Sättigungsgebiet, d. h. die Isotherme wechselt im kritischen Punkte ihre Krümmung, so dafs auch

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = + \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6 a_0 f(T)}{(v+i)^4} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

verschwindet. Bezeichnen wir die kritische Temperatur mit T_k und das kritische Volumen mit v_k, so folgt aus diesen Bemerkungen

$$\frac{R\,T_k}{(v_k - b)^2} = \frac{2\,a_0 f(T_k)}{(v_k + i)^3} \quad \ldots\ldots \quad (18a)$$

$$\frac{R\,T_k}{(v_k - b)^3} = \frac{3\,a_0 f(T_k)}{(v_k - i)^4} \quad \ldots\ldots \quad (19a),$$

oder nach Divison

$$2\,(v_k + i) = 3\,(v_k - b),$$

bzw.

$$i = \frac{1}{2}\,(v_k - 3\,b) \quad \ldots\ldots \quad (20)$$

Die Clausiussche Konstante i ist demnach nichts anderes als die halbe Differenz des kritischen und des dreifachen Molekularvolumens, während nach Van der Waals mit $i = 0$ auch $v_k = 3b$ sein müſste, was durch die Erfahrung nicht bestätigt wird. Da das Volumen b sehr nahe mit dem Flüssigkeitsvolumen bei niederer Temperatur übereinstimmen muſs, so läſst sich bei bekanntem v_k die Gröſse i leicht aus (20) bestimmen.

Setzen wir nunmehr in der Zustandsgleichung (11) der Kürze halber

$$\left.\begin{array}{l} v + i = u \\ v - b = v + i - (i + b) = u - h \end{array}\right\} \quad \ldots \quad (21),$$

so können wir dieselbe auch schreiben

$$u^3 - u^2\left(h + \frac{R\,T}{p}\right) + u\,\frac{a_0 f(T)}{p} - \frac{a_0 f(T)}{p}\,h = 0 \quad . \quad (22)$$

Die drei Wurzeln dieser Gleichung für $T =$ Konst. müssen nun im kritischen Punkte zusammenfallen, wie ein Blick auf die Fig. 92 lehrt. Bezeichnen wir demnach die diesem Punkte entsprechenden Werte mit u_k, T_k, p_k, so wird die Gleichung

$$u^3 - u^2\left(h + \frac{R\,T_k}{p_k}\right) + u\,\frac{a_0 f(T_k)}{p_k} - \frac{a_0 f(T_k)}{p_k}\,h = 0$$

identisch mit

$$(u - u_k)^3 = u^3 - 3\,u^2 u_k + 3\,u\,u_k^2 - u_k^3 = 0.$$

Dies ist aber nur möglich, wenn die Koeffizienten der gleichen Potenzen von u in beiden Formeln übereinstimmen, oder wenn

$$\left.\begin{aligned} 3\,u_k &= h + \frac{R\,T_k}{p_k} \\ 3\,u_k^2 &= \frac{a_0\,f(T_k)}{p_k} \\ u_k^3 &= \frac{a_0\,f(T_k)}{p_k}\,h \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad (23)$$

wird. Daraus folgt sofort

$$a_0 = \frac{3\,u_k^2\,p_k}{f(T_k)},\ h = \frac{1}{3}\,u_k,\ R = \frac{8}{3}\,\frac{u_k\,p_k}{T_k} \quad \ldots \quad (24)$$

Durch Einführung der beiden ersten dieser Beziehungen in die Gleichungen (18a) und (19a) werden auch diese identisch erfüllt, womit nur ausgedrückt ist, daſs das Zusammenfallen der drei Wurzeln von (22) im kritischen Punkte eine der Volumenachse parallele Tangente und einen Wendepunkt der Isotherme dort bedingt. Die in den kritischen Daten ausgedrückten Koeffizienten (24) der Zustandsgleichung setzen wir schlieſslich rückwärts in (22) ein und erhalten nach Division mit u_k^3

$$\left(\frac{u}{u_k}\right)^3 - \frac{1}{3}\left(\frac{u}{u_k}\right)^2\left(1 + 8\,\frac{T}{T_k}\,\frac{p_k}{p}\right) + 3\,\frac{u}{u_k}\,\frac{p_k}{p}\,\frac{f(T)}{f(T_k)} - \frac{p_k}{p}\,\frac{f(T)}{f(T_k)} = 0$$

Diese Gleichung wird, ohne an ihrer Allgemeingültigkeit zu verlieren, noch übersichtlicher, wenn wir

$$f\left(\frac{T}{T_k}\right) \text{ an Stelle von } f(T)$$

setzen, wobei nur für den kritischen Punkt $f(1) = 1$ sein muſs. Alsdann schreibt sie sich

$$\left(\frac{u}{u_k}\right)^3 - \frac{1}{3}\left(\frac{u}{u_k}\right)^2\left(1 + 8\,\frac{T}{T_k}\,\frac{p_k}{p}\right) + 3\,\frac{u}{u_k}\,\frac{p_k}{p}\,f\left(\frac{T}{T_k}\right) - \frac{p_k}{p}\,f\left(\frac{T}{T_k}\right) = 0 \quad (25)$$

In dieser Form treten, wenn $f\left(\frac{T}{T_k}\right)$ eine allgemeine Funktion darstellt, keine Körperkonstanten mehr auf, so daſs also das Verhalten eines beliebigen Stoffes nur noch durch seine kritischen Daten bestimmt erscheint. Was schlieſslich die Ge-

stalt von $f\left(\frac{T}{T_k}\right)$ betrifft, so hat sich gezeigt, daſs den Erfahrungsdaten für Kohlensäure und Wasserdampf durch

$$f\left(\frac{T}{T_k}\right) = e^{1-\frac{T}{T_k}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (26)$$

recht gut Genüge geleistet wird.

In der Nähe des kritischen Punktes ist $1 - \frac{T}{T_k}$ ein kleiner Wert, so daſs man unter Weglassung der höheren Potenzen desselben nach Entwicklung von $f\left(\frac{T}{T_k}\right)$ in einer Reihe hierfür auch

$$f\left(\frac{T}{T_k}\right) = 2 - \frac{T}{T_k} \quad \ldots\ldots \quad (26a)$$

setzen darf. In der Tat fand Mollier, daſs mit dieser Form die Zustandsgleichung für Kohlensäuredämpfe in der Nachbarschaft des kritischen Punktes die Beobachtungen von Amagat ebenso befriedigend wiedergab, wie mit (26). Im kritischen Punkte selbst ergeben beide Funktionen, wie oben verlangt, den Wert 1, während hierfür in beiden Fällen

$$\frac{d}{dT} f\left(\frac{T}{T_k}\right) = -\frac{1}{T_k}$$

wird. Ob die Funktion in dieser Einfachheit der Wirklichkeit auch vollkommen entspricht, bleibt natürlich bis jetzt ebenso dahingestellt, wie die allgemeine Gültigkeit der Gl. (7), wenn auch die gute Übereinstimmung mit der Erfahrung die letztere Annahme zu stützen geeignet ist. Immerhin wird man bei der Anwendung der Clausius-Van der Waalsschen Zustandsgleichung deren empirischen Charakter insbesondere für thermische Schluſsfolgerungen im Auge behalten.

Führt man übrigens die Konstanten (23) in Gl. (12) ein, so nimmt auch diese mit $v'' + i = u'$, $v'' + i = u''$ die homogene Form

$$\frac{p}{p_k}\left(\frac{u''}{u_k} - \frac{u'}{u_k}\right) - \frac{8}{3}\frac{T}{T_k}\,\mathrm{lgn}\,\frac{3\frac{u''}{u_k} - 1}{3\frac{u'}{u_k} - 1} = -3 f\left(\frac{T}{T_k}\right)\left(\frac{u''}{u_k} - \frac{u'}{u_k}\right)\frac{u_k^2}{u'' u'} \quad (27)$$

an, worin $\frac{u'}{u_k}$ und $\frac{u''}{u_k}$ die kleinste und größte der Wurzeln von Gl. (25) darstellen. Durch Einführung derselben in (27) würde man schließlich zu einer Gleichung zwischen $\frac{p}{p_k}$ und $\frac{T}{T_k}$ gelangen, welche nichts anderes als das Gesetz der Spannungskurve ist. Dadurch bestätigt sich die von uns schon im § 19 besprochene Van der Waalssche Annahme, daß allen Dämpfen ein und dasselbe Gesetz der Spannungskurve, bezogen auf die reduzierten Drücke und Siedetemperaturen, zukommt.

Wir gehen nun zu den schon erwähnten thermischen Folgerungen aus der Zustandsgleichung über, wofür uns die Formeln des vorigen Paragraphen die Handhabe bieten. So fanden wir dort für die Energie die Gl. (9)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p,$$

welche mit unserer Gl. (11a) übergeht in

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = -\frac{a_0}{(v+i)^2}\left\{T\frac{df(T)}{dT} - f(T)\right\} \quad . \quad . \quad (28)$$

Daraus aber folgt, unter φ eine zunächst willkürliche reine Temperaturfunktion verstanden

$$U = \frac{a_0}{v+i}\left\{T\frac{df(T)}{dT} - f(T)\right\} + \varphi(T) + C_1 \quad . \quad . \quad (29)$$

Nun war aber anderseits

$$A\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = c_v,$$

mithin

$$c_v = \frac{A a_0 T}{v+i}\frac{d^2 f(T)}{dT^2} + A\frac{d\varphi(T)}{dT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

Da nun für vollkommene Gase $a_0 = 0$ und $c_v = c_{v0} =$ Konst. ist, so ergibt sich die einfachste Form der Funktion φ aus

$$c_{v0} = \frac{A\,d\varphi(T)}{dT} \text{ oder } A\varphi(T) = c_{v0}T + C_2 \quad . \quad . \quad (31),$$

womit (29) unter Zusammenziehung der beiden Integrationskonstanten $C_1 + C_2 = A U_0$ übergeht in

$$A(U - U_0) = \frac{A a_0}{v+i}\left\{T\frac{df(T)}{dT} - f(T)\right\} + c_{v0}T \quad . \quad (29a),$$

und (30) in

$$c_v = c_{v0} + \frac{A a_0}{v+i} T \frac{d^2 f(T)}{d T^2} \quad . \quad . \quad . \quad (30a)$$

Zur Ermittlung der Entropie bedienen wir uns am bequemsten der Gl. (14) des vorigen Paragraphen, nämlich

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = A \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v,$$

welche mit unserer Gl. (11a)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \frac{AR}{v-b} - \frac{A a_0}{(v+i)^2} \frac{d f(T)}{d T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

und nach der Integration mit einer Temperaturfunktion ψ

$$S = AR \lg n\, (v-b) + \frac{A a_0}{v+i} \frac{d f(T)}{d T} + \psi\, (T) + C_3 \quad . \quad (33)$$

ergibt. Da nun auch nach Gl. (14) des vorigen Paragraphen

$$c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v,$$

so erhalten wir aus (33)

$$c_v = \frac{A a_0}{v+i} T \frac{d^2 f(T)}{d T^2} + T \frac{d \psi(T)}{d T}.$$

Durch Vergleich mit (30) erkennt man, daſs

$$A \frac{d \varphi(T)}{d T} = T \frac{d \psi(T)}{d T},$$

oder wegen (31)

$$\frac{c_{v0}}{T} = \frac{d \psi(T)}{d T}, \quad \psi(T) = c_{v0} \lg n\, T + C_4 \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

wird. Damit aber schreibt sich (33) unter abermaliger Zusammenziehung der Integrationskonstanten $C_3 + C_4 = S_0$

$$S - S_0 = AR \lg n\, (v-b) + c_{v0} \lg n\, T + \frac{A a_0}{v+i} \frac{d f(T)}{d T} \quad . \quad (33a)$$

Für auf derselben Isobare liegenden Punkte der Grenzkurve ergeben sich demnach die Ausdrücke

$$S' - S_0 = AR \lg n\, (v'-b) + c_{v0} \lg n\, T + \frac{A a_0}{v'+i} \frac{d f(T)}{d T}$$

$$S'' - S_0 = AR \lg n\, (v''-b) + c_{v0} \lg n\, T + \frac{A a_0}{v''+i} \frac{d f(T)}{d T}$$

durch deren Subtraktion unter Beachtung der schon früher abgeleiteten Beziehung

$$S'' - S' = \frac{r}{T}$$

man wieder auf die Formel (15) für die Verdampfungswärme gelangt. Analog führt auch die Gl. (29a) für die Energie nach Einsetzen von v'' und v', sowie unter Benützung der in der Theorie nasser Dämpfe gewonnenen Formel

$$A(U'' - U') = \varrho$$

auf die Gl. (16) für die innere latente Wärme.

§ 27. Das Verhalten der Kohlensäure.

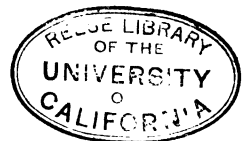
Experimentelle Resultate. Zustandsgleichung von Mollier, Dampfspannungskurve, Verdampfungswärme. Spezifische Wärme der flüssigen Kohlensäure. Adiabate. Tabelle der Kohlensäuredämpfe. Verhalten von c_p und c_v.

Als Beispiel für die im letzten Paragraphen entwickelten Formeln möge das Verhalten der Kohlensäure im Sättigungs- und Überhitzungsgebiet dienen. An diesem Körper entdeckte Andrews (1871) den kritischen Punkt, und seitdem ist die Kohlensäure Gegenstand zahlreicher Experimentaluntersuchungen gewesen, durch welche ihr Verhalten in sehr weiten Druck- und Temperaturgrenzen vollständiger klargestellt würde, als dasjenige irgend eines anderen Stoffes. Dazu kommt, daſs die Kohlensäure in den noch zu behandelnden Kaltdampfmaschinen eine umfassende technische Verwendung gefunden hat, für die ihr Verhalten in der Nachbarschaft des kritischen Zustands nicht ohne Bedeutung ist.

Bereits früher hatte Regnault die Dampfspannungskurve der Kohlensäure versuchsmäſsig ermittelt, und zwar von -30^0 bis $+45^0$, wobei er seltsamerweise trotz der von ihm bemerkten Unsicherheit der Werte über $+30^0$ den kritischen Zustand nicht erkannte.[1]) Unterhalb -30^0 liegt neben älteren Angaben Faradays eine Versuchsreihe von Cailletet vor, der

für	-40^0	-50^0	-60^0	-70^0	-80^0 C
$p =$	10,25	6,8	3,9	2,08	1,0 Atm.

[1]) Daher kommt es, daſs man noch heute auf Manometern für Kohlensäure neben dem Drucke die Temperaturen bis $+45^0$ angegeben findet.



fand. Später bestimmte Amagat (1891) durch viel umfassendere Versuche den Verlauf zahlreicher Isothermen auch aufserhalb des Sättigungsgebietes, woraus Mollier[1]) (1895) die Konstanten der Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_0 f(T)}{(v+i)^2} \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

zu

$$R = 19{,}32, \qquad a_0 = 19{,}36$$
$$b = 0{,}0002037, \qquad i = 0{,}0007719$$

berechnete, wenn p in Atmosphären und das Volumen in cbm pro kg eingesetzt wird. Die kritischen Daten sind hierbei $p_k = 72{,}9$ Atm., $T_k = 273 + 31{,}35 = 304{,}35$ und $v_k = 0{,}00216$ cbm/kg. Mollier fand weiter die Kurven gleichen Volumens im $p \cdot T$-Diagramm so schwach gekrümmt, dafs er sie mit hinreichender Annäherung als Grade ansehen konnte. Dies ist aber nur möglich, wenn die Funktion $f(T)$ in (1) linear wird; und in der Tat gibt ihr Mollier die einfache Form

$$f(T) = 2 - \frac{T}{T_k} \quad \ldots\ldots \quad (2),$$

welche wir schon im letzten Paragraphen als Näherung für

$$f(T) = e^{1 - \frac{T}{T_k}} \quad \ldots\ldots \quad (2a)$$

in der Umgebung des kritischen Punktes erkannt haben.

Die Dampfspannungskurve von Regnault weicht oberhalb 0° nicht unerheblich von derjenigen Amagats ab, schliefst sich aber unterhalb dieser Temperatur gut an letztere an, so dafs man aus beiden einen stetigen Verlauf kombinieren kann, der nach Mollier das Gesetz

$$p^{0{,}221} = 0{,}45814 \left(\frac{\Theta}{100} - 1\right) \quad \ldots \quad (3)$$

befolgt, wenn p in kg/qcm ausgedrückt wird. Die in unserer Dampftabelle enthaltenen Drucke sind unmittelbare Interpolationswerte der Beobachtungen Amagats, welcher selbst keine empirischen Formeln aufgestellt hat. Dasselbe gilt auch von den Angaben der spezifischen Volumina v' der Flüssigkeit und des v'' des gesättigten Dampfes als Funktionen der Siedetemperatur, welche sich auch aus den nachstehenden, von Cailletet

[1]) Zeitschrift f. Kälteindustrie 1895.

und Mathias[1]) 1886 bestimmten spezifischen Gewichten γ' und γ'' ableiten lassen, wobei allerdings die Dampfvolumina kleiner als bei Amagat erschienen.

Flüssigkeit		Dampf	
ϑ	γ'	ϑ	γ''
— 34°	1057 kg/cbm	— 23°	57 kg/cbm
— 25°	1016 »	— 5°	85 »
— 11,5°	966 »	+ 0,5°	98,3 »
— 1,6°	910 »	+ 10,1°	141 »
+ 1,3°	907 »	+ 15,7°	171 »
+ 6,8°	868 »	+ 19,7°	201 »
+ 11,0°	840 »	+ 25,0°	254 »
+ 15,9°	788 »	+ 30,2°	350 »
+ 22,2°	726 »	+ 31,35°	460 »
+ 31,35°	460 »		

Weiter hat Mathias[2]) 1889 die Verdampfungswärme der Kohlensäure experimentell ermittelt und die nachstehenden Werte gefunden:

ϑ	r	ϑ	r
+ 6,65°	50,76 *WE*	+ 26,53°	22,50 *WE*
+ 12,35°	44,97 »	+ 28,13°	19,85 »
+ 16,46°	39,92 »	+ 29,85°	14,40 »
+ 22,04°	31,80 »	+ 30,59°	7,26 »
		+ 30,82°	3,72 »

Dieselben stimmen gut mit den aus der Clapeyronschen Formel mit Hilfe der obigen Dichten und der Regnaultschen Dampftabelle ermittelten Zahlen überein.

Wenn Mollier aus den gröfseren Volumen und der gegen Regnault flacher verlaufenden Dampfdruckkurve Amagats wenigstens zwischen 6° und 20° nahezu dieselben Werte für r berechnete, so liegt dies einfach daran, dafs innerhalb dieses Intervalls sich die Abweichungen gerade ausgleichen. Mollier stellte seine Rechnungsergebnisse, die wir in die Dampftabelle aufgenommen haben, durch die empirische Formel

$$r = 1{,}13\,\Theta^{0{,}43}\,(\Theta_k - \Theta)^{0{,}43} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

[1]) Comptes rendus 1886, S. 1202.

[2]) Ebenda 1889, S. 897.

dar, aus der sich dann leicht der Entropiezuwachs bei der Verdampfung

$$S'' - S' = \frac{r}{\Theta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5),$$

sowie nach Abzug des Produktes $Ap\,(v'' - v')$ die innere latente Wärme $\varrho = r - Ap\,(v'' - v')$ bestimmt.

Über die spezifische Wärme der flüssigen Kohlensäure liegen einige Versuche von Lusanna[1]) vor, der 1896 auf der Isotherme von $+13{,}2^0$

bei $p =$	54,1	61,7	68,2	75,8	85,4 Atm.
$c_p =$	0,73	0,89	1,12	1,47	2,11

fand, woraus für den Siedezustand bei $+13{,}2^0$ entsprechend 48 Atm. durch Extrapolation $c_p = 0{,}69$ folgen würde. Außerdem bestimmte neuerdings Dieterici[2]) die Wärmeaufnahme der CO_2 bei konstantem Volumen, wobei der Dampfgehalt x der im Meßgefäß eingeschlossenen Masse sich änderte. In der hierfür maßgebenden Formel (siehe § 18)

$$Q = A\,(U - U_0) = q - q_0 + x\varrho - x_0\varrho_0 - A\int_{\vartheta_0}^{\vartheta} p\,dv' \quad . \quad . \quad (6)$$

darf wegen der in der Nähe kritischen Punktes starken Volumenzunahme der flüssigen CO_2 nicht, wie beim Wasserdampf das letzte Glied vernachläßigt werden. Berechnet man dasselbe und ebenso ϱ und ϱ_0 nach Mollier aus den Amagatschen Versuchen (siehe Dampftabelle), und führt sie neben den direkt beobachteten spezifischen Dampfmengen x und x_0 ein, so ergeben die Dietericischen Beobachtungen folgende Werte

für $\vartheta =$	$+7{,}15^0$	$14{,}11^0$	$22{,}16^0$	$26{,}3^0$	$30{,}2^0$	$31{,}23^0$
$\frac{1}{\vartheta}\left(q - A\int_0^{\vartheta} p\,dv'\right) =$	0,528	0,590	0,646	0,693	0,768	0,844
$q =$	3,82	8,46	14,60	18,7	24,0	27,7 WE

Mollier, dem diese Daten noch nicht zur Verfügung standen, griff zur Bestimmung der Flüssigkeitswärme auf die am Schlusse des § 26 entwickelte Formel für die Dampfentropie

[1]) Nuovo Cimento 1896, 3, S. 92.

[2]) Annalen der Physik. IV. Folge, Bd. 12, 1903, S. 154.

zurück, welche unter Benutzung des Ausdruckes (2a) für die Temperaturfunktion

$$S'' = S_0 + AR \lg n (v'' - b) + c_{v_0} \lg n \Theta - \frac{A a_0}{v'' + i} \frac{e^{1 - \frac{\Theta}{\Theta_k}}}{\Theta_k} \quad . \quad (7)$$

lautet. Hierin setzte er nach Joly das konstante Glied der spezifischen Wärme bei konstanten Volumen

$$c_{v_0} = 0{,}16577,$$

während das veränderliche Glied für Kohlensäuregas nach demselben Experimentator im Einklang mit Gl. (30a) des § 26 sich dem spezifischen Volumen indirekt proportional[1]) ergeben hatte. Mit Benutzung der eingangs erwähnten Konstanten der Zustandsgleichung ergaben sich die Werte der Dampfentropie bis auf die willkürliche Konstante S_0, welche nach Zeuners Vorgang durch die Festsetzung, dafs für 0° die Flüssigkeitsentropie S' verschwinden, d. h., dafs für $\Theta_0 = 273$ nach Gl. (5)

$$S_0'' = \frac{r_0}{\Theta_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5a)$$

sein soll, bestimmt. Die so ermittelten Werte S'' sind ebenfalls in die Dampftabelle eingetragen; aus ihnen folgt mit (5) sofort die Flüssigkeitsentropie S'. Mollier fand weiter, dafs im Wärmediagramm die Linie konstanter Dampfmenge für $x = 0{,}5$ fast genau eine Gerade war und konnte damit die beiden Entropiewerte durch die empirischen Formeln

$$\left.\begin{aligned} S' &= 0{,}10155 + 0{,}000333\,\vartheta - \frac{1}{2}\frac{r}{\Theta} \\ S'' &= 0{,}10155 + 0{,}000333\,\vartheta + \frac{1}{2}\frac{r}{\Theta} \end{aligned}\right| \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

wiedergeben. Aus diesen Gleichungen folgen im Verein mit (4) und der Definitionsformeln

$$c' d\Theta = \Theta\, dS' \;, \quad c'' d\Theta = \Theta\, dS''$$

---

[1]) Die Versuche von Joly (Philosophical Transactions, 1892) lassen sich durch die Formel

$$c_v = 0{,}16577 + 0{,}0002064\,\gamma$$

darstellen. Da die Messungen sich auf ein Intervall von $\gamma = 20$ bis 38 kg/cbm zwischen $+10^\circ$ und 100° erstreckten, so gilt die Formel jedenfalls vorwiegend im Überhitzungsgebiet.

die Ausdrücke für die spezifischen Wärmen längs der Grenzkurve

$$\left.\begin{array}{l} c' = 0{,}000333\ \Theta + 0{,}285\ \dfrac{r}{\Theta} + 0{,}216\ \dfrac{r}{\Theta_k - \Theta} \\ c'' = 0{,}000666\ \Theta - c' \end{array}\right\} \quad . \quad (9),$$

bzw. die Flüssigkeitswärme

$$q = \int_{\Theta_0}^{\Theta} c'\,d\Theta = \int_{\Theta_0}^{\Theta} \Theta\,d\,S',$$

deren Werte, wie aus der Dampftabelle ersichtlich, mit den Messungsergebnissen von Dieterici in vorzüglicher Übereinstimmung stehen. Hierin liegt zugleich eine scharfe Kontrolle der Mollierschen Verwertung der Amagatschen Beobachtungsdaten, welche somit gegenüber den Angaben von Mathias und Regnault den Vorzug zu verdienen scheinen.

Im Überhitzungsgebiet spielt das letzte Glied der Gl. (7) nur noch eine untergeordnete Rolle, so dafs der Vorschlag Molliers[1]) gerechtfertigt erscheint, es zur Vereinfachung der Rechnungen dort wegzulassen und dafür an Stelle von c_{v_0} im zweiten Gliede einen Mittelwert

$$c_v = 0{,}182$$

zu wählen. Diese Konstanz von c_v entspricht auch der von Mollier akzeptierten Form (2) der Funktion $f(T)$, deren zweiter Differentialquotient in Gl. (30a) des vorigen Paragraphen für c_v sonach verschwindet. Damit aber dürfen wir für die Entropie des überhitzten Dampfes sowie unter Ersatz der natürlichen durch Briggische Lagarithmen einfacher schreiben

$$S = S_0 + 0{,}128\ \lg_{10}(v - 0{,}00085) + 0{,}42\ \lg_{10} T \quad . \quad (10)$$

Die Konstante S_0 bestimmt sich, wenn wir wieder die Flüssigkeitsentropie für 0^0 gleich 0 setzen, durch Einführung des Entropiewertes für gesättigten Dampf und des entsprechenden spezifisches Dampfvolumen für $T = 273^0$ zu $S_0 = -0{,}562$. Alsdann bietet auch die Berechnung beliebiger Entropiewerte des überhitzten Dampfes und deren Verzeichnung im Wärmediagramm keine Schwierigkeit.

Für den Verlauf der Adiabate erhalten wir weiter aus (6a)

$$0{,}128\ \lg_{10} \frac{v - 0{,}00085}{v_0 - 0{,}00085} + 0{,}42\ \lg_{10} \frac{T}{T_0} = 0 \quad . \quad . \quad (11)$$

---

[1]) Zeitschrift f. Kälteindustrie, 1896.

Tabelle XVII. Kohlensäuredämpfe.

Temperatur ϑ ° C.	Druck p Atm.	Druck p kg/qcm	Spezif. Volumen Flüssigkeit v' cbm/kg	Spezif. Volumen Dampf v'' cbm/kg	$A\int_0^\vartheta p\,dv'$ WE	$Ap(v''-v')$ WE	Flüssigkeitswärme q WE	Verdampfungswärme r WE	Entropie Zunahme $S''-S'=\frac{r}{\Theta}$	Entropie Dampf S''	Entropie Flüssigkeit S'	Absolute Temperatur Θ°
— 30	14,5	15,0	0,00097	0,0270	— 0,06	9,15	— 13,78	70,40	0,290	0,236	— 0,053	243
— 25	16,9	17,5	0,00098	0,0229	— 0,06	9,03	— 11,70	68,47	0,276	0,231	— 0,045	248
— 20	19,7	20,3	0,00100	0,0195	— 0,05	8,87	— 9,55	65,35	0,262	0,226	— 0,036	253
— 15	22,8	23,5	0,00102	0,0167	— 0,04	8,67	— 7,32	64,03	0,248	0,221	— 0,028	258
— 10	26,2	27,1	0,00104	0,0143	— 0,03	8,42	— 5,00	61,47	0,234	0,215	— 0,019	263
— 5	30,0	31,0	0,00107	0,0122	— 0,02	8,12	— 2,57	58,63	0,219	0,209	— 0,010	268
— 0	34,3	35,4	0,00110	0,0104	0	7,76	0	55,45	0,203	0,203	0	273
+ 5	39,0	40,3	0,00113	0,0089	+ 0,03	7,34	+ 2,74	51,86	0,187	0,197	+ 0,010	278
+ 10	44,2	45,7	0,00117	0,0075	+ 0,07	6,82	+ 5,71	47,74	0,169	0,189	+ 0,021	283
+ 15	50,0	51,6	0,00123	0,0063	+ 0,14	6,19	+ 9,01	42,89	0,149	0,181	+ 0,032	288
+ 20	56,3	58,1	0,00131	0,0052	+ 0,24	5,37	+ 12,82	36,93	0,126	0,171	+ 0,045	293
+ 25	63,3	65,4	0,00142	0,0042	+ 0,40	4,26	+ 17,57	28,98	0,097	0,159	+ 0,061	298
+ 30	70,7	73,1	0,00167	0,0030	+ 0,81	2,22	+ 25,25	15,00	0,050	0,136	+ 0,087	303
+ 31	72,3	74,7	0,00186	0,0026	+ 1,14	1,25	+ 28,67	8,40	0,028	0,126	+ 0,098	304
+ 31,35	72,9	75,3	0,00216	0,0022	+ 1,67	0	+ 32,91	0	0	0,112	+ 0,112	304,35

oder

$$\left(\frac{v - 0{,}00085}{v_0 - 0{,}00085}\right)^{0,3} \cdot \frac{T}{T_0} = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11a)$$

Diese Gleichung stimmt formell mit derjenigen der Adiabate von Gasen überein, wenn man dort das Volumen durch die Differenz $v - 0{,}00085$ ersetzt und $\varkappa = 1{,}3$ einführt, ein für Kohlensäuregas in der Tat für das Verhältnis der spezifischen Wärmen experimentell festgestellter Wert. Bei der Verwendung der Gl. (11) und (11a) empfiehlt es sich, von der äufseren Grenzkurve auszugehen, also $v_0 = v''$ und $T_0 = \Theta$ zu setzen. Auf diese Weise erhält man aus (11) für jedes Volumen $v < v''$ die zugehörige Temperatur, während der entsprechende Druck p sich hiermit aus der Zustandsgleichung (1) ergibt.

Da nun gewöhnlich aufser dem Anfangszustand bei adiabatischer Verdichtung der schliefsliche Druck gegeben ist, so gestaltet sich das Berechnungsverfahren recht umständlich. Mollier hat daher zur Erleichterung derselben unter Zuhilfenahme der Amagatschen empirischen Zustandspunkte die Tabelle XVIII berechnet, welche für den in der ersten Reihe stehenden Sättigungsdruck p_ϑ, dem die Temperatur ϑ und das spezifische Dampfvolumen beigefügt ist, für die in der ersten Spalte angegebenen oberen Drucke die Endtemperatur der adiabatischen Kompression enthält. Mit (11) bzw. (11a) kann man daraus leicht das zugehörige Endvolumen ermitteln.

Tabelle XVIII. Adiabatische Zustandsänderung.

$p_\vartheta =$	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65 kg/qcm
$\vartheta =$	− 20,5	− 12,8	− 6,3	− 0,5	+ 4,7	+ 9,4	+ 13,7	+ 17,7	+ 21,3	+ 24,8° C
v''	19,86	15,59	12,66	10,60	8,96	7,69	6,61	5,73	4,96	4,22 l
30	6	+ 1	− 6,3	—	—	—	—	—	—	—
40	28	21	15	10	+ 4,7	—	—	—	—	—
50	46	38	32	27	22	18	13,7	—	—	—
60	61	53	47	42	37	33	29	25	21,3	—
70	75	67	60	55	49	45	40	36	33	30
80	87	79	72	66	60	56	50	46	43	40
90	99	90	83	77	71	65	60	56	52	49
100	109	100	93	87	80	75	70	65	61	57
110	118	108	102	96	89	83	78	73	68	64
120	127	118	111	104	96	91	85	80	74	70

Durch das Volumen und die Temperatur ist dann weiterhin auch die Energie nach Gl. (29a) des vorigen Paragraphen bestimmt, welche mit der Mollierschen Annahme (2a) für $f(T)$ übergeht in:

$$A(U - U_0) = c_{v0}\,T - \frac{2\,A\,a_0}{v+i} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Hierin kann man im Überhitzungsgebiet wieder genügend genau $c_{v0} = 0{,}182$, $2\,A\,a_0 = 0{,}1$ und $i = 0{,}001$ setzen sowie die Konstante U_0 durch die Bedingung festlegen, dafs die Flüssigkeitswärme q für $\vartheta = 0^0$ verschwindet. Führt man schliefslich noch statt der absoluten Temperatur diejenige τ der Celsiusskala ein, so schreibt sich (12)

$$A\,U = 56{,}6 + 0{,}182 \cdot \tau - \frac{0{,}1}{v + 0{,}001} \quad . \quad . \quad . \quad (12\text{a})$$

Mollier will diese Formel, welche zweifellos nur eine erste Annäherung darstellt, für Volumina $v > 0{,}00167$ cbm/kg benutzt wissen und gibt für kleinere Volumina, welche vor allem dem Flüssigkeitszustand entsprechen, ohne nähere Begründung die Gleichung

$$A\,U = 57{,}7 + 0{,}182\,\tau - \frac{0{,}0625}{v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12\text{b})$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen einschliefslich (11) und der Tabelle XVIII sind wir nun imstande, die W ä r m e z u f u h r b e i k o n s t a n t e m D r u c k e zu berechnen, welche sich nach der ersten Hauptgleichung der Wärmetheorie zu

$$Q_p = \int_{\tau_1}^{\tau} c_p\,d\tau = A\,(U - U_1) + A\,p\,(v - v_1) \quad . \quad . \quad (13)$$

berechnet, unter U_1 die des Anfangszustandes $v_1\,\tau_1$ entsprechende Energie verstanden.

Die hieraus durch Differentiation hervorgehende spezifische Wärme bei konstantem Druck c_p hat anderseits L u s a n n a auf einer Reihe von Isothermen der Kohlensäure experimentell bestimmt. Seine Ergebnisse sind einschliefslich der schon oben angeführten Werte für den flüssigen Zustand in der nachstehenden Tabelle XIX enthalten.

Tabelle XIX. Spezifische Wärme c_p der CO_2.

Druck		Temperaturen τ^0 C					
Atm.	kg/qcm	+13,2°	38,0°	67,6	79,2	98,1	114,9
24,25	25,06	—	0,288	0,247	0,254	—	—
28,00	28,93	—	0,293	0,248	0,257	—	—
32,50	33,58	—	0,294	0,253	0,260	—	—
38,70	40,00	—	0,307	0,256	0,263	—	—
45,00	46,50	—	0,311	0,265	0,269	—	—
54,10	55,90	0,730	0,326	0,275	0,275	—	—
61,70	63,75	0,890	0,438	0,323	0,320	0,317	0,313
68,20	70,42	1,122	0,566	0,390	0,387	0,368	0,358
75,80	78,32	1,471	0,732	0,484	0,475	0,462	0,385
82,30	85,04	—	—	0,607	0,572	—	—
85,40	88,24	2,110	0,995	—	—	0,597	0,532
86,90	89,79	—	—	0,683	0,642	—	—

Danach nimmt die Gröfse c_p auf den Isothermen mit dem Drucke stetig zu, auf den Kurven konstanten Druckes dagegen von der äufseren Grenzkurve ausgehend zunächst ab, um später wieder anzusteigen. Innerhalb des Grenzgebietes hat sie, solange man von den labilen Zuständen absieht, durchgehends den Wert ∞, in den sie an der Grenzkurve sprungweise übergeht. Nur im kritischen Punkte selbst findet ein asymptotischer Übergang in $c_p = \infty$ von beiden Seiten aus statt.[1]) Mit diesen Angaben von Lusanna stehen ältere Untersuchungen von Regnault und Wiedemann, welche Kohlensäuregas bei atmosphärischem Drucke untersuchten, in gutem Einklange. Regnault fand

$$\text{für} \quad \tau = \quad -10^0 \quad +43^0 \quad +113^0$$
$$c_p = \quad 0{,}184 \quad 0{,}203 \quad 0{,}217,$$

[1]) Diese eigentümliche Veränderlichkeit der spezifischen Wärme bei konstantem Druck läfst sich auch theoretisch erklären. Denkt man sich nämlich ein pv-Diagramm Fig. 93 eine Isobare unter der kritischen gezogen, so wird dieselbe innerhalb des Sättigungsgebietes bei A eine theoretische Isotherme berühren. Dasselbe gilt auch vom Minimalpunkte B dieser Isotherme und einer anderen Isobare. In den Punkten A und B mufs aber, da sie, wie der kritische Punkt K, gleichzeitig Isothermen und Isobaren zugehören, $c_p = \infty$ sein, so dafs

Wiedemann dagegen

für	$\tau =$	0^0	$+100^0$	$+200^0$
	$c_p =$	0,195	0,217	0,239.

Auch das Verhältnis $\varkappa = c_p : c_v$ ergab sich als mit der Temperatur veränderlich. So ermittelten Röntgen und Wüllner bei atmosphärischem Drucke

für	$\tau =$	0^0	19^0	100^0
	$\varkappa =$	1,311	1,305	1,282,

woraus man auf ein erhebliches Ansteigen von c_v mit der Temperatur schliefsen mufs. Über diese Gröfse liegt aufser den schon oben erwähnten von Mollier benutzten Messungen Jollys neuerdings eine Versuchsreihe von Dieterici (siehe dessen

wir — eine homogene, stetige Änderung des Körpers auch im Sättigungsgebiete vorausgesetzt — ganz allgemein eine Zunahme

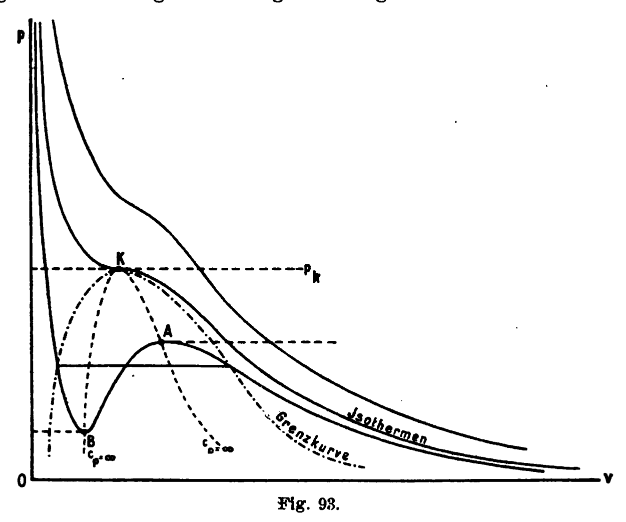


Fig. 93.

von c_p erhalten, wenn wir uns von aufsen, d. h. vom Gasgebiete oder vom Flüssigkeitsgebiete kommend, auf Isobaren der Kurve AKB nähern. Praktische Bedeutung hat diese Betrachtung naturgemäfs nur aufserhalb des Sättigungsgebietes, da innerhalb desselben die wirklichen Isothermen mit den Isobaren selbst zusammenfallen, die Punkte A und B also nur in der Theorie existieren.

angezogene Abhandlung) vor, der zwischen den Sättigungstemperaturen ϑ und den Überhitzungstemperaturen τ' für die Flüssigkeit und τ'' für den Dampf bei den entsprechenden Sättigungsvolumen v' und v'' die in der nachstehenden Tabelle zusammengestellten mittleren Werte erhielt.

Flüssigkeit				Dampf			
ϑ	τ'	v'	c_v'	ϑ	τ''	v''	c_v''
3,2°	19,3°	0,00112	0,248	—	—	—	—
9,2°	28,25°	0,00117	0,243	21,2	40,0°	0,0050	0,256
9,2°	40,2°	0,00117	0,231	21,2	60,0°	0,0050	0,216
23,0°	40,2°	0,00137	0,260	30,0°	40,5°	0,0030	0,281
30,9°	41,6°	0,00189	0,303	30,0°	50,0°	0,0030	0,276
30,9°	50,1°	0,00189	0,259	31,2°	40,7°	0,0024	0,371
31,3°	39,34°	0,0021	0,315	31,2°	50,3°	0,0024	0,281

Danach scheint es, als ob die Werte von c_v' und c_v'' in unmittelbarer Nachbarschaft des Sättigungsgebietes für eine und dieselbe Temperatur einander gleich sind, eine Tatsache, die sich nach Dieterici auch für Isopentan gezeigt hat.

§ 28. Das Verhalten der schwefligen Säure und des Ammoniaks.

Schweflige Säure: Versuchsergebnisse, Adiabate, Überhitzungswärme, Dampftabelle, Verhalten von c_p. — Ammoniak: Versuchsergebnisse, Verhalten von c' und r, Dampftabelle.

Die schweflige Säure, welche ebenso wie die Kohlensäure als Arbeitsmedium für Kaltdampfmaschinen eine große Rolle spielt und neuerdings auch neben dem Wasserdampf in Mehrstoffdampfmaschinen Verwendung gefunden hat, ist innerhalb des Sättigungsgebietes vor allem durch die schon genannten Franzosen Cailletet und Mathias sorgfältig experimentell untersucht worden, nachdem früher schon Regnault die Dampfspannungskurve bis 65° bestimmt hatte. Neuere Messungen von Sajotschewsky[1]) und Blümcke haben die Regnaultschen Angaben im wesentlichen bestätigt, erstrecken sich aber noch darüber hinaus und zwar bis +150° bzw. +98,2. Für die kritischen Daten fanden Cailletet und Mathias $\vartheta_k = +156°$,

[1]) Wiedemanns Annalen, Beiblätter 1879, S. 471.

entsprechend $\Theta_k = 429^0$, und ein spezifisches Gewicht von $\gamma_k = 520$ kg/cbm, während Sajotschewsky die kritische Temperatur zu $+ 155{,}4^0$ und den kritischen Druck zu $p_k = 78{,}9$ Atm. bestimmte. In unserer Dampftabelle, welche nach Zeuners Vorgang das Intervall von -30^0 bis $+40^0$ umfafst, sind die Drucke nach den Regnaultschen Daten interpoliert und die Volumina als Reziproke der Messungsergebnisse von Cailletet und Mathias[1]) (1887) sowie von Lange[2]) (1896) für die Flüssigkeit unter 0^0 eingetragen worden, von denen die nachstehende Zusammenstellung der spezifischen Gewichte γ' und γ'' der siedenden Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes eine Auswahl bildet; es ist

Flüssigkeit				Dampf	
ϑ^0	γ'	ϑ^0	γ'	ϑ^0	γ''
-45	1545 kg/cbm	0	1444 kg/cbm	$+ 7{,}3$	6,24 kg/cbm
$-36{,}5$	1525 »	21,7	1376 »	24,7	11,2 »
$-28{,}5$	1506 »	35,2	1337 »	37,5	16,9 »
-23	1493 »	52,0	1287 »	58,2	31,0 »
$-10{,}5$	1463 »	62,0	1252 »	78,7	46,4 »
$-2{,}2$	1441 »	82,4	1185 »	91,0	62,6 »
		102,4	1104 »	100,6	78,6 »
		120,45	1017 »	123,0	134,0 »
		140,80	869 »	144,0	249,5 »
		155,05	637 »	154,9	401,7 »

Oberhalb 0^0 stimmen die Langeschen Zahlen für die Flüssigkeit mit denen von Mathias befriedigend überein; unterhalb dieser Temperatur liegen dagegen für den Dampf gar keine Dichtebestimmungen vor, so dafs man hier auf die Extrapolation angewiesen bleibt, wenn man nicht die Clapeyronsche Gleichung zu Hilfe nehmen will. Dafs dieselbe für SO_2 befriedigende Ergebnisse liefert, hat Mathias (1890) selbst durch Vergleich seiner Versuchszahlen für die latente Wärme r mit den auf diese Weise unter Zuhilfenahme der Dampfspannungskurve berechneten bewiesen, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht. Es wurde

[1]) Comptes Rendus 1887, S. 1563.

[2]) Zeitschrift f. Kälteindustrie 1899, S. 82.

für:	$\vartheta =$	$+5,74^0$	$9,44^0$	$10,50^0$	$12,23^0$
beobachtet:	$r =$	89,38	88,12	87,32	87,30 *WE*
berechnet:	$r =$	89,67	88,24	87,84	87,19 »

Diese Werte genügen bis $+65^0$ der empirischen Formel

$$r = 91,87 - 0,384\,\vartheta - 0,00034\,\vartheta^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1),$$

oder mit $\vartheta = \Theta - 273$ auch

$$r = 171,36 - 0,198\,\Theta - 0,00034\,\Theta^2 \quad . \quad . \quad . \quad (1a),$$

in der man für Temperaturen unter $+40^0$ das letzte quadratische Glied unbedenklich weglassen darf. Derselbe Forscher ermittelte auch (1894) die spezifische Wärme c' der flüssigen schwefligen Säure, und fand, dafs dieselbe im Temperaturintervall von -30^0 bis $+130^0$ durch

$$c' = 0,31712 + 0,0003507\,\vartheta + 0,000006762\,\vartheta^2 \quad . \quad . \quad (2)$$

dargestellt werden konnte. Schon früher (1884) hatte der Russe Nadejdine hierfür $c' = 0,3178$ zwischen -21^0 und $+10^0$ gefunden, eine gewifs befriedigende Übereinstimmung. Innerhalb des Temperaturintervalles unserer Dampftabelle genügt es, nach Zeuner an Stelle von (2)

$$c' = 0,3171 + 0,000554\,\vartheta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2a)$$

zu setzen, woraus sich die Flüssigkeitswärme

$$q = \int_0^{\vartheta} c'\,d\vartheta = 0,3171\,\vartheta + 0,000277\,\vartheta^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

und die Flüssigkeitsentropie

$$S' - S'_0 = \int_{\Theta_0}^{\Theta} \frac{c'\,d\Theta}{\Theta} = -0,9306 + 0,00055\,\vartheta + 0,382\,lg_{10}\,\Theta \quad . \quad (4)$$

ergibt. Der Zuwachs der Entropie während der Verdampfung folgt schliefslich aus (1a) zu

$$S'' - S' = \frac{r}{\Theta} = \frac{171,36}{\Theta} - 0,198 - 0,00034\,\Theta \quad . \quad . \quad (5)$$

Damit sind alle Unterlagen zur Berechnung der Dampftabelle für die schweflige Säure sogar vollständiger gegeben als für Kohlensäure.

Für das Überhitzungsgebiet dagegen fliefsen die Quellen zurzeit noch überaus dürftig, so dafs wir noch nicht daran denken

können, die Konstanten der Zustandsgleichung für SO_2 zu bestimmen. Da nur die spezifische Wärme $c_p = 0{,}154$ der gasförmigen SO_2 von Regnault zwischen 16 und 200° und das Verhältnis $\varkappa = c_p : c_v = 1{,}26$ durch Cazin und Müller bestimmt ist, so bleibt zunächst nichts weiter übrig, als die Zustandsänderungen der SO_2 im Überhitzungsgebiet vorläufig mit den Gasgesetzen zu verfolgen.

Dies erscheint um so gerechtfertigter, als die Sättigungsvolumina v'' cbm/kg mit den Dampfspannungen in kg/cbm unserer Tabelle zwischen $-30°$ bis $+20°$ der Gleichung

$$pv'' = R\Theta \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6)$$

mit $R = 12{,}76$ ziemlich befriedigend gehorchen. Im vollkommenen Gaszustande hätte man allerdings nach den Lehren des § 2 mit Rücksicht auf das Molekulargewicht $\mu = 64$ der schwefligen Säure den Wert $R = 13{,}2$ erwarten müssen, der indessen mit dem von Regnault ermittelten Ausdehnungskoeffizienten bei atmosphärischem Drucke $\alpha = 0{,}0039$ nicht sehr gut vereinbar ist.

Die Adiabate verläuft nun, wie sich aus Beobachtungen an Schwefligsäurekompressoren ergeben hat, nach der Gleichung

$$pv^k = p_0 v_0^k \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

mit $\varkappa = 1{,}26$, woraus sich die gesamte indizierte Arbeit zwischen zwei Pressungen $p_1 > p_2$ wie bei Gasen zu

$$L = p_2 v_2 \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \left\{ \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} - 1 \right\} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

berechnet. Verbindet man nun Gl. (7) mit der auf das Überhitzungsgebiet verallgemeinerten Gleichung (6), nämlich

$$pv = RT \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6\text{a}),$$

so folgt auch für die Temperatursteigerung auf der Adiabate

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} = \frac{T}{T_0} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

Mit diesen Formeln sind wir nun in der Lage, die zur Überhitzung bei konstantem Drucke nötige Wärme

$$Q_p = \int_{\Theta}^{T} c_p \, dT$$

Tabelle XX. Schwefligsäuredämpfe.

Temperatur ϑ^0 C	Druck p		Spezifisches Volumen cbm/kg		Äufsere latente Wärme $Ap(v''-v')$	Flüssigkeitswärme q WE	Verdampfungswärme r WE	Entropiezunahme $S''-S'=\frac{r}{\Theta}$	Dampfentropie S''	Flüssigkeitsentropie S'	Absolute Siedetemperatur Θ^0
	Atm.	kg/qcm	Flüssigkeit v'	Dampf v''							
— 30	0,38	0,39	0,00066	0,7941	7,32	— 9,26	103,08	0,424	0,388	— 0,036	243
— 25	0,49	0,51	0,00067	0,6289	7,53	— 7,75	101,26	0,408	0,378	— 0,030	248
— 20	0,63	0,65	0,00068	0,5026	7,72	— 6,23	99,41	0,393	0,369	— 0,024	253
— 15	0,80	0,83	0,00068	0,4049	7,88	— 4,69	97,55	0,378	0,360	— 0,018	258
— 10	1,00	1,03	0,00068	0,3287	8,02	— 3,14	95,68	0,364	0,352	— 0,012	263
— 5	1,25	1,29	0,00069	0,2687	8,14	— 1,58	93,78	0,350	0,344	— 0,006	268
0	1,53	1,58	0,00070	0,2210	8,23	0	91,87	0,337	0,337	0	273
+ 5	1,87	1,93	0,00070	0,1829	8,30	+ 1,59	89,94	0,324	0,330	+ 0,006	278
+ 10	2,26	2,34	0,00071	0,1521	8,35	+ 3,20	88,00	0,312	0,324	+ 0,012	283
+ 15	2,72	2,81	0,00072	0,1272	8,37	+ 4,82	86,03	0,299	0,316	+ 0,017	288
+ 20	3,24	3,35	0,00072	0,1068	8,38	+ 6,45	84,05	0,287	0,310	+ 0,023	293
+ 25	3,84	3,96	0,00073	0,0902	8,37	+ 8,10	82,06	0,275	0,303	+ 0,028	298
+ 30	4,51	4,66	0,00074	0,0762	8,31	+ 9,76	80,04	0,264	0,298	+ 0,034	303
+ 35	5,28	5,46	0,00075	0,0647	8,24	+ 11,44	78,01	0,253	0,292	+ 0,039	308
+ 40	6,15	6,35	0,00076	0,0552	8,15	+ 13,13	75,97	0,243	0,288	+ 0,045	313

zu berechnen, und zwar mit Hilfe eines Kreisprozesses, der in Fig. 94 dargestellt ist. Wir denken uns die Flüssigkeit mit der Wärme q_2 bei konstantem Drucke und der Temperatur Θ_2 verdampft unter Zufuhr der latenten Wärme r_2, dann den trocken gesättigten Dampf adiabatisch komprimiert, bis die Temperatur T und der Druck p_1 erreicht ist. Darauf wird die Überhitzungswärme Q_p entzogen, und bei der dem Drucke p_1 entsprechenden Sättigungstemperatur Θ_1 wieder unter Entziehung der Verdampfungswärme r_1 verflüssigt und schliefslich die Flüssigkeit durch Ableitung der Flüssigkeitswärme $q_1 - q_2$ in den ursprünglichen Zustand zurückgeführt. Die bei dem Kreisprozefs zu leistende Arbeit wird durch (8) dargestellt, wenn es gestattet ist, von der minimalen (in der Figur 94 doppelt schraffierten) Flüssigkeitsarbeit abzusehen. Auf diese Weise erhalten wir die Gleichung

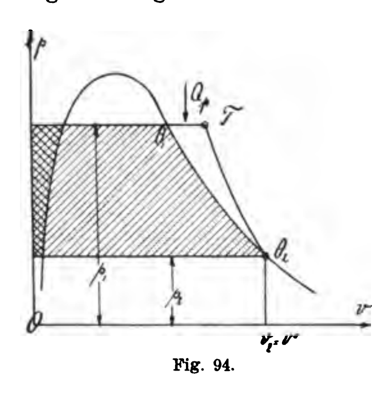


Fig. 94.

$$Q_p = AL + r_2 - r_1 + q_2 - q_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10),$$

oder mit Rücksicht auf (8) und (6a)

$$Q_p = AR \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} (T - \Theta_1) + r_2 - r_1 + q_2 - q_1 \quad . \quad . \quad (10a),$$

worin die Überhitzungstemperatur T sich aus (9) zu

$$T = \Theta_2 \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9a)$$

bestimmt.

Hätten wir z. B. $p_1 = 1{,}25$ Atm., $p_2 = 1$ Atm.,
also $\vartheta_1 = -5^\circ$, $\vartheta_2 = -10^\circ$ C
$\Theta_1 = 268^\circ$, $\Theta_2 = 263^\circ$,

so folgt aus der Dampftabelle

$r_1 = 93{,}78$, $r_2 = 95{,}68$
$q_1 = -1{,}58$, $q_2 = -3{,}14$

und wir erhalten aus (9a) mit $\frac{\varkappa - 1}{\varkappa} = 0{,}206$, $\frac{\varkappa}{\varkappa - 1} = 4{,}85$

$$T = 1{,}047 \cdot \Theta_2 = 275{,}4^\circ.$$

Weiterhin wird aus (10a)

$$Q_p = \cdot \frac{12,76 \cdot 4,85}{424} (T - \Theta_2) + 0,34 = 2,16 \text{ WE}.$$

Da nun die Temperaturdifferenz, welche dieser Überhitzungswärme entspricht, $T - \Theta_1 = 7,4^0$ beträgt, so hätten wir für $p_1 = 1,25$ Atm. und eine Mitteltemperatur von $\frac{T + \Theta_1}{2} = 271,4^0$ entsprechend $-1,6^0$ C eine mittlere spezifische Wärme von

$$c_p = \frac{2,16}{7,4} = 0,292$$

also nahezu von doppelter Gröfse gegenüber dem Gaszustande. Geht man auf dieselbe Weise von trocken gesättigtem Dampf bei -20^0 also $\Theta_2 = 253^0$ und $p_2 = 0,65$ kg/qcm aus, so ergibt sich für die Endtemperatur der adiabatischen Kompression bei $p_1 = 1,25$ kg/qcm, $T = 285,3$, also $T - \Theta_2 = 32,3^0$ und $Q_p' = 5,69$ WE. Zur Temperatursteigerung auf der Isobare p_1 zwischen $T = 275,4$ und $T' = 285,3$ sind demnach $Q_p' - Q_p = 3,53$ WE nötig, was für die Mitteltemperatur $\frac{T' + T}{2} = 280,4^0$ eine spezifische Wärme von $c_p = 0,356$ ergibt. Die in der Gl. (7) enthaltene Annahme führt demnach für überhitzte schweflige Säure auf eine Zunahme von c_p mit der Temperatur im Gegensatz zu dem Verhalten der Kohlensäure nach den Daten von Lusanna.

Zur Aufklärung dieses Ergebnisses erscheint es wünschenswert, die Gröfse c_p'' in unmittelbarer Nachbarschaft der Grenzkurve mit unserer Annahme direkt zu bestimmen. Zu diesem Zwecke betrachten wir den in Fig. 95 dargestellten Elementarkreisprozefs zwischen der Grenzkurve, mit den beiden Zustandspunkten Θ und $\Theta + d\Theta$, einer durch $\Theta + d\Theta$ gehenden Isobare und der dieselbe in $\Theta + dT$ schneidenden Adiabate von Θ aus. Bezeichnen wir die spezifische Wärme auf der Grenzkurve wie früher, mit c'', so entspricht der Temperatursteigerung um $d\Theta$ eine Wärmezufuhr $c'' d\Theta$, während zur Erwärmung bei konstantem Drucke bis $\Theta + dT$ das Wärmeelement $c_p'' (dT - d\Theta)$ nötig ist. Da die Arbeit des Elementarprozesses als Differential zweiter Ordnung vernachlässigt werden kann, so folgt

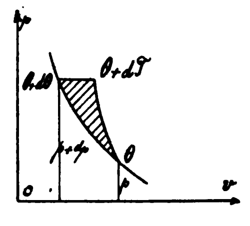


Fig. 95.

$$c_p'' (dT - d\Theta) + c'' d\Theta = 0$$

oder

$$c_p'' \left(\frac{d\,T}{d\,\Theta} - 1\right) = - c'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Nun ist aber einerseits nach § 18 Gl. (8b)

$$c'' = c' + \Theta \frac{d}{d\,\Theta} \left(\frac{r}{\Theta}\right)$$

und anderseits ergibt sich aus (9) für die Temperatursteigerung auf der Adiabate

$$\frac{d\,T}{T} = \frac{\varkappa - 1}{\varkappa} \frac{d\,p}{p}$$

bzw., da für den ins Auge gefaſsten Punkt $T = \Theta$ ist,

$$d\,T = \frac{\varkappa - 1}{\varkappa} \frac{\Theta}{p} d\,p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9b)$$

Nach Einführung dieser Gleichungen für c'' und $d\,T$ wird aber aus (11)

$$c_p'' \left(\frac{\varkappa - 1}{\varkappa} \frac{\Theta}{p} \frac{d\,p}{d\,\Theta} - 1\right) = - c' - \Theta \frac{d}{d\,\Theta} \left(\frac{r}{\Theta}\right) \quad . \quad (12)$$

und dies ist schon die gesuchte Gleichung für die Gröſse c_p''.

Hierin sind alle Gröſsen für die schweflige Säure entweder durch die Dampftabelle oder durch unsere empirischen Formeln gegeben, während $d\,p : d\,\Theta$ der Spannungskurve zu entnehmen ist.

Für die im vorigen Beispiel behandelte Isobare von $p = 1{,}25$ Atm., welcher die Sättigungstemperatur $\vartheta = -5^\circ$ C entspricht, ergibt sich so mit $\Theta = 263^\circ$

$$c' = 0{,}3143, \quad \Theta \frac{d}{d\,\Theta} \left(\frac{r}{\Theta}\right) = - 0{,}741$$

$$\frac{1}{p} \frac{d\,p}{d\,\Theta} = 0{,}0424, \quad \frac{\varkappa - 1}{\varkappa} \frac{\Theta}{p} \frac{d\,p}{d\,\Theta} = 2{,}297,$$

also aus (12)

$$c_p'' = 0{,}329.$$

Vergleichen wir diesen, allerdings infolge der Verwendung von Differentialquotienten nur wenig zuverlässigen Wert mit den beiden oben ermittelten für dieselbe Isobare, so ergibt sich in Übereinstimmung mit Lusannas Bestimmungen für CO_2, von der Grenzkurve der SO_2 ausgehend, zunächst eine Abnahme von c_p und danach wieder ein Ansteigen mit der Temperatur.

Die physikalischen Eigenschaften des Ammoniaks nehmen unser Interesse vorwiegend wegen der technischen Bedeutung

dieses Körpers in Anspruch, da die mit ihm arbeitenden Kühlmaschinen z. Z. die gröfste Verbreitung erlangt haben. Trotzdem liegen über das Ammoniak — abgesehen von Regnaults Bestimmung der Dampfspannungskurve — erst seit neuester Zeit brauchbare Versuche vor, welche zur Aufstellung einer hinreichend genauen Dampftabelle genügen.

Über das am leichtesten zu ermittelnde spezifische Gewicht γ' des flüssigen Ammoniaks hat 1898 Lange[1]) Versuche angestellt, danach und unabhängig von ihm Drewes[2]) und Dieterici[3]), welche nach der Methode von S. Young (siehe § 17) arbeiteten und so gleichzeitig das spezifische Gewicht γ'' bzw. das spezifische Volumen v'' des gesättigten Dampfes erhielten. Die beiden Versuchsreihen bzw. des γ' stimmen von $+9^0$ bis $+100^0$ gut überein, unterhalb dieses Intervalles liegen nur Bestimmungen von Lange für γ' vor, dessen Werte in der folgenden Tabelle auszugsweise wiedergegeben sind:

ϑ^0	γ' kg/cbm	ϑ^0	γ' kg/cbm	ϑ^0	γ' kg/cbm
-49^0	694	$+7{,}9^0$	622	$+52{,}5^0$	554
-35^0	678	$+14{,}7^0$	614	$+60{,}2^0$	540
-25^0	665	$+19{,}4^0$	607	$+71{,}6^0$	518
$-10{,}2^0$	649	$+28{,}4^0$	594	$+81{,}8^0$	497
0^0	634	$+40{,}8^0$	574	$+90{,}2^0$	477

Die Versuche von Dieterici und diejenigen von Drewes sind nach Angaben des ersteren sogleich auf die spezifische Volumina bezogen in der folgenden Zusammenstellung enthalten:

---

[1]) Zeitschrift f. d. ges. Kälte-Industrie 1898. Lange gibt in seiner Arbeit auch von ihm allerdings nicht als mafsgebend bezeichnete Beobachtungen über die Dampfspannung zwischen $+15^0$ und 90^0 wieder; die Kurve verläuft nach ihm bis 50^0 unterhalb, dann oberhalb derjenigen Regnaults.

[2]) Drewes: »Über die wichtigsten thermischen Daten des Ammoniaks« Dr. Ing.-Dissertation, Hannover 1903.

[3]) Dieterici: »Über die thermischen und kalorischen Eigenschaften des Ammoniaks«. Zeitschr. f. d. ges. Kälte-Industrie 1904.

ϑ^0	v' cbm/kg	v'' cbm/kg	ϑ^0	v' cbm/kg	v'' cbm/kg
0^0	0,00157	—	$55,4^0$	0,00181	0,0528
$+3,4^0$	0,00158	0,2572	$60,4^0$	0,00183	0,0481
$9,5^0$	0,00160	0,2082	$62,8^0$	0,00184	0,0454
$15,0^0$	0,00162	0,1739	$71,1^0$	0,00190	0,0372
$20,1^0$	0,00164	0,1475	$79,8^0$	0,00196	0,0300
$24,65^0$	0,00166	0,1252	$81,2^0$	0,00196	0,0299
$30,3^0$	0,00168	0,1066	$87,2^0$	0,00201	0,0262
$34,3^0$	0,00170	0,0938	$92,6^0$	0,00206	0,0231
$39,3^0$	0,00172	0,0825	$98,1^0$	0,00212	0,0201
$44,4^0$	0,00174	0,0743	$102,1^0$	0,00219	0,0179
$49,6^0$	0,00177	0,0632	$105,6^0$	0,00224	0,0161

Weitere Untersuchungen von Drewes erstreckten sich auf die spezifische Wärme c' der siedenden Ammoniakflüssigkeit und der schon in § 27 besprochenen Methode von Dieterici, wobei die nachstehenden Werte gefunden wurden:

$\vartheta =$	$-76,9$	$-14,85$	$+11,8$	$+20,7$	$+30,9$	$+41,4$	$+51,9^0$
$c' =$	0,737	0,707	0,974	1,088	1,144	1,165	1,174

Danach steigt die spezifische Wärme c', welche unterhalb -20^0 nur langsam mit zunehmender Temperatur wächst, von da ab bis $+20^0$ rasch an, wie aus Fig. 96 ersichtlich ist. Versuche von Elleau und Ennis[1]) ergaben bei $+10^0$ etwa $c' = 1,02$ in guter Übereinstimmung mit dem Diagramm, während v. Strombeck zwischen $+30^0$ und 60^0 $c' = 1,229$ fand. Die in unserer Dampftabelle enthaltene Flüssigkeitswärme ist aus dem Diagramm der Drewesschen Beoabachtungen direkt abgeleitet worden.

Für die Verdampfungswärme r liegen einige Versuche von Regnault vor, von denen einer sich gut mit einem solchen von Strombeck deckt. Danach ist $r = 297$ WE für $\vartheta = +17^0$, während die Veränderlichkeit diese Gröfse mit der Siedetemperatur von den Physikern bisher nicht experimentell ermittelt wurde. Ich habe daher, um wenigstens eine erste Annäherung zu gewinnen, aus äufserst exakten Versuchen an einer Lindeschen Kühlmaschine durch ein im nächsten Paragraphen näher besprochenes Rechnungsverfahren mit Hilfe der Regnault-

Strombeckschen Zahl sowie der Flüssigkeitswärme nach Drewes diese Veränderlichkeit abzuleiten gesucht und im Mittel

$$r = 304{,}3 - 0{,}443\,\vartheta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (13)$$

gefunden. Mit dieser empirischen Formel sind die Tabellenwerte für r und $r : \Theta$ berechnet worden.

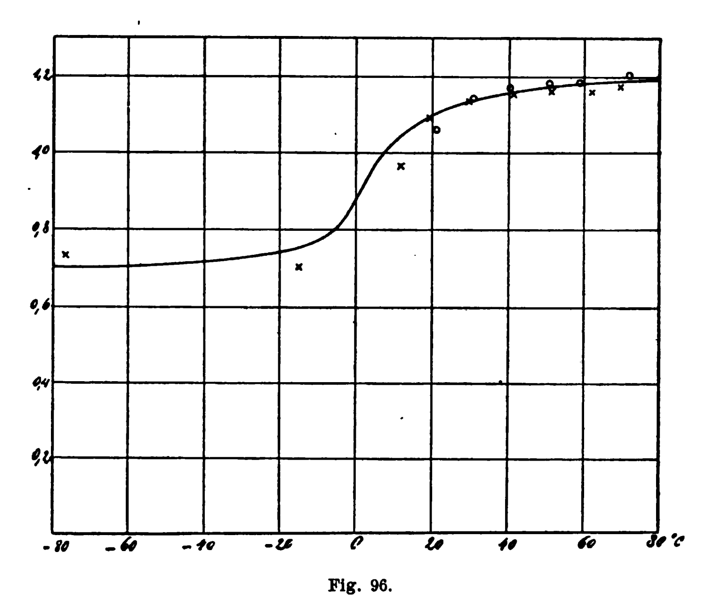


Fig. 96.

Das spezifische Dampfvolumen unter 0° könnte man nun mit Hilfe der Formeln (8), (9) und (10) bei gegebener spezifischer Wärme $c_p = 0{,}52$ bzw. $\varkappa = 1{,}32$ (nach Regnault) aus der Änderung der Flüssigkeitswärme und der Verdampfungswärme für den durch Fig. 94 angedeuteten Kreisprozefs berechnen. Für $\vartheta_2 = +10^0$ z. B. würde man alsdann $v_2'' = 0{,}223$ cbm/kg erhalten, während Dieterici hierfür nur 0,206 cbm/kg fand. Angesichts dieses erheblichen Unterschiedes bleibt zunächst nichts weiter übrig als das Zurückgreifen auf eine Zustandsgleichung, welche die wenigen älteren Beobachtungen Regnaults umfafst und gleichzeitig den Abweichungen vom Gasgesetz gerecht wird, so dafs sie bis zum Sättigungsgebiet verwendbar bleibt.

Tabelle XXI. Ammoniakdämpfe.

Temperatur ϑ^0 C	Druck p		Spezifisches Volumen cbm/kg		Äufsere latente Wärme $Ap(v''-v')$	Flüssigkeitswärme q WE	Verdampfungswärme r WE	Entropiezunahme $S''-S'=\frac{r}{\Theta}$	Dampfentropie S''	Flüssigkeitsentropie S'	Absolute Temperatur Θ^0
	Atm.	kg/qcm	Flüssigkeit v'	Dampf v''							
— 40	0,69	0,77	0,00146	1,6002	27,1	— 30,1	322,0	1,382	1,264	— 0,118	233
— 35	0,90	0,93	0,00147	1,2565	27,6	— 26,5	319,8	1,344	1,241	— 0,103	238
— 30	1,15	1,19	0,00149	0,9961	28,0	— 22,9	317,6	1,307	1,219	— 0,088	243
— 25	1,46	1,51	0,00150	0,7970	28,4	— 19,2	315,4	1,272	1,199	— 0,073	248
— 20	1,84	1,90	0,00152	0,6434	28,8	— 15,5	313,2	1,238	1,180	— 0,058	253
— 15	2,29	2,37	0,00153	0,5238	29,2	— 11,8	311,0	1,206	1,162	— 0,044	258
— 10	2,83	2,92	0,00154	0,4300	29,5	— 8,0	308,7	1,174	1,144	— 0,030	263
— 5	3,46	3,58	0,00156	0,3558	29,9	— 3,9	306,5	1,143	1,128	— 0,015	268
0	4,21	4,35	0,00158	0,2940	30,0	0	304,3	1,115	1,115	0	273
+ 5	5,07	5,24	0,00159	0,2455	30,13	+ 4,6	302,1	1,086	1,105	+ 0,017	278
+ 10	6,07	6,27	0,00161	0,2060	30,22	+ 9,7	299,9	1,060	1,095	+ 0,035	283
+ 15	7,21	7,45	0,00163	0,1740	30,29	+ 15,0	297,4	1,033	1,086	+ 0,053	288
+ 20	8,51	8,79	0,00165	0,1480	30,33	+ 20,3	295,4	1,008	1,080	+ 0,072	293
+ 25	9,98	10,31	0,00167	0,1265	30,31	+ 25,9	293,2	0,984	1,074	+ 0,090	298
+ 30	11,62	12,01	0,00169	0,1080	30,11	+ 31,5	291,0	0,960	1,069	+ 0,109	303
+ 35	13,46	13,91	0,00171	0,0932	30,02	+ 37,8	288,8	0,938	1,066	+ 0,128	308
+ 40	15,50	16,01	0,00174	0,0809	29,94	+ 43,0	286,6	0,916	1,063	+ 0,147	313

In der Tat hat Ledoux gezeigt, dafs man die von Regnault beobachteten Isotherme des überhitzten Ammoniakdampfes bei $+8{,}1^0$ mit grofser Annäherung durch die Gleichung

$$pv = RT - Cp^{\mu} \quad \ldots\ldots \quad (14)$$

darstellen kann, worin

$$R = 52{,}64, \quad C = 29{,}78, \quad \mu = 0{,}366$$

zu setzen ist, wenn p in kg/qm eingeführt wird. Für die Sättigungstemperatur von $\vartheta = +10^0$ ergibt diese Formel $v'' = 0{,}211$ cbm/kg, also einen Wert, der zwischen dem von Dieterici beobachteten und nach der oben erwähnten Methode berechneten liegt, dem ersteren aber ziemlich nahe kommt. Wir haben darum unter 0⁰ nach Zeuners Vorgang die aus (14) mit Hilfe der Regnaultschen Spannungskurve berechneten Werte des spezifischen Dampfvolumens v'', über 0⁰ dagegen die Dietericischen Daten in unsere Dampftabelle aufgenommen, und damit auch die äufsere latente Wärme $Ap(v'' - v')$ berechnet.

Für das thermische Verhalten des überhitzten Ammoniakdampfes mufs man sich allerdings bei der grofsen Unsicherheit der experimentellen Grundlagen mit den Formeln (7) und (9) begnügen, wobei man sowohl die Gröfse $\varkappa = 1{,}32$ als auch $c_p = 0{,}52$ vorläufig als unveränderlich auch in der Nachbarschaft der Grenzkurve betrachten wird.

§ 29. Theorie der Kompressions-Kaltdampfmaschinen.

Kälteleistung und Arbeitsaufwand. Einflufs der Unterkühlung vor dem Regulierventil auf den Verwandlungswert. Trockener und nasser Kompressorgang. Der wirkliche Prozefs der Kaltdampfmaschinen. Die Verdampfungswärme von NH_3. Vergleich der Leistungsfähigkeit von Kühlmaschinen mit verschiedenen Kälteträgern.

Eine Kühlmaschine, in welcher das arbeitende Medium, der sog. Kälteträger, aus dem flüssigen Aggregatzustand in den dampfförmigen wechselweise übergeht, wollen wir als eine Kaltdampfmaschine bezeichnen. Wir wissen schon aus der Theorie der Luftmaschine (§ 7), dafs zur Aufnahme von Wärme bei niederer Temperatur und Abgabe derselben bei höherer ein Energieaufwand notwendig war, eine allgemeine Erfahrungstatsache, aus der wir in Kapitel II den zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie ableiten konnten. Wird nun in einer Kaltdampfmaschine

diese Energie in Form von mechanischer Arbeit, welche zur Verdichtung des Kälteträgers in einem sogenannten Kompressor dient, zugeführt, so spricht man im besonderen von einer Kompressions-Kaltdampfmaschine. Aus dieser Überlegung geht hervor, daſs diese Maschinengattung im wesentlichen als eine Umkehrung der gewöhnlichen Dampfmaschine aufgefaſst werden kann, deren Kreislauf wir schon in § 23 näher untersucht haben. Trotzdem bietet das Studium des Arbeitsvorganges der Kompressions-Kaltdampfmaschinen auch vom theoretischen Gesichtspunkte manches neue, weil einerseits die in den letzten Paragraphen untersuchten Körper, welche als Arbeitsflüssigkeiten hierfür in Frage kommen, sich vom Wasserdampfe in ihren Eigenschaften erheblich unterscheiden und anderseits Erscheinungen bei der Verdichtung zutage treten, welche in gleicher Reinheit bei der als Motor verwendeten Naſsdampfmaschine nicht beobachtet werden können.

Da die gebräuchlichen Arbeitskörper der Kaltdampfmaschinen nicht wie das Wasser überall zur Verfügung stehen, sondern zu ziemlich hohen Preisen käuflich erworben werden müssen, so ist es zunächst unzulässig, sie nach Aufnahme der Wärme, d. h. nach vollzogener Kälteleistung ins Freie entweichen zu lassen. Der Arbeitsprozeſs der Kaltdampfmaschinen muſs demnach ohne Ausnahme ein geschlossener sein, in dem der Kälteträger immer wieder von neuem zur Wirkung gelangt.

In einem meist aus spiralig gewundenen Rohren bestehenden Gefäſs (Fig. 97), dem sog. Verdampfer oder Refrigerator V, verdampft bei niederer Temperatur die Arbeitsflüssigkeit, in dem sie ihrer Umgebung, einer die Rohre umspülenden, schwer gefrierbaren Salzlösung, Wärme entzieht. Der gebildete Dampf wird alsdann vom Kompressor P angesaugt, verdichtet und in ein dem Verdampfer analog gebautes Gefäſs, den Kondensator C, gedrückt, wo er unter Abgabe von Wärme an

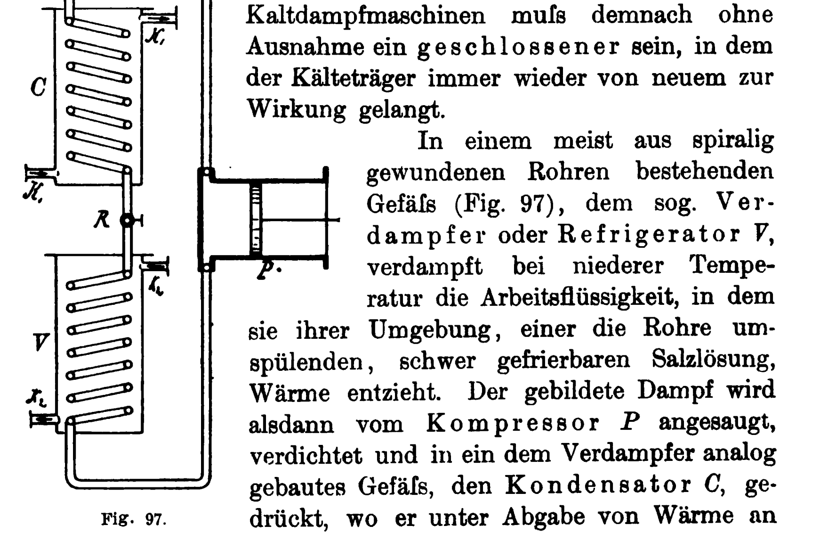


Fig. 97.

Kühlwasser wieder verflüssigt wird, um schliefslich durch ein Drosselventil R, welches man gewöhnlich als Regulierventil bezeichnet, in den Verdampfer zurückzuströmen.

Treten in den Verdampfer stündlich K_2 kg Salzlösung mit einer spezifischen Wärme c_2, und wird die Temperatur derselben von τ_2' auf $\tau_2''{}^0$ C oder absolut von T_2' auf T_2'' erniedrigt, so ist

$$Q_2 = K_2 c_2 (\tau_2' - \tau_2'') = K_2 c_2 (T_2' - T_2'') \quad . \quad . \quad (1)$$

die Kälteleistung der Maschine. Anderseits werden im Kondensator gleichzeitig K_1 kg Kühlwasser mit der spezifischen Wärme c_1 von τ_1'' auf τ_1' bzw. von T_1'' auf T_1' erwärmt, so dafs die Kondensatorleistung

$$Q_1 = K_1 c_1 (\tau_1' - \tau_1'') = K_1 c_1 (T_1' - T_1'') \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

beträgt. Damit die Wärme im Verdampfer während der Änderung des Aggregatzustandes des Kälteträgers auf diesen von der Salzsole übergeht, so mufs die Verdampfertemperatur ϑ_2 kleiner sein als die tiefste Temperatur der Salzlösung. Aufserdem aber mufs, damit im Kondensator während der Verflüssigung Wärme an das Kühlwasser abgegeben werden kann, die Verflüssigungstemperatur ϑ_1 des Kälteträgers höher sein als die obere Kühlwassertemperatur, sofern nicht der Kälteträger im überhitzten Zustande aus dem Kompressor heraustritt. Sehen wir von den in Wirklichkeit hier nicht sehr erheblichen Strahlungs- und Leitungsverlusten ab, so stellt die Differenz

$$A L = Q_1 - Q_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

das Äquivalent der Kompressorarbeit dar, welche sich offenbar zwischen den Drucken p_1 und p_2 entsprechend der Siedetemperatur ϑ_1 und ϑ_2 bzw. absolut Θ_1 und Θ_2 abspielt. Da diese Temperaturen, wie wir schon sahen, mit denen des Kühlwassers bzw. der Sole nicht übereinstimmen, so ist der wirkliche Arbeitsvorgang jedenfalls kein idealer, d. i. polytropischer im Sinne des § 16, für den die Beziehung

$$K_1 c_1 \lg n \frac{T_1'}{T_1''} = K_2 c_2 \lg n \frac{T_2'}{T_2''} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4),$$

oder angenähert bei geringen Temperaturänderungen der Körper K_1 und K_2

$$\frac{K_1 c_1 (T_1' - T_1'')}{T_1' + T_1''} = \frac{K_2 c_2 (T_2' - T_2'')}{T_2' + T_2''},$$

bzw. mit (1) und (2)

$$\frac{Q_1}{T_1' + T_1''} = \frac{Q_2}{T_2' + T_2''} \quad \ldots \ldots \quad (4a)$$

gelten müfste, aus der sich z. B. die Ausflufstemperatur des Kühlwassers berechnet. Wir dürfen demnach auch nicht erwarten, mit dem wirklichen Kreisprozefs das durch die Gl. (1) bis (4) definierte Verhältnis

$$\eta_0 = \frac{A L}{Q_2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

des Äquivalents der Kompressorarbeit zur Kälteleistung im Idealfalle zu erreichen, sondern werden uns mit einem erheblich geringen Werte praktisch begnügen müssen. Um diesen zu erhalten, müssen wir den wirklichen Vorgang im einzelnen verfolgen und betrachten hierfür zunächst einen lediglich innerhalb des Sättigungsgebietes verlaufenden Kreisprozefs (Fig. 98).

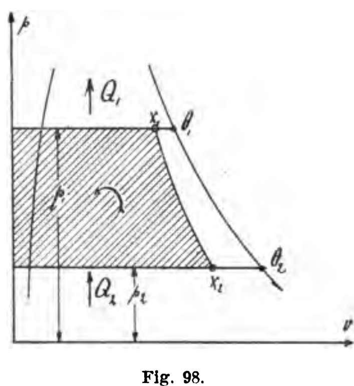


Fig. 98.

Wir nehmen an, dafs der Kompressor aus dem Verdampfer ein Gemisch vom Drucke p_2 und dem Dampfgehalte x_2 erhält, und dasselbe mit dem Drucke p_1 und dem Dampfgehalte x_1 in den Kondensator fördert. Dort wird dasselbe zunächst verflüssigt unter Ableitung der Wärme $x_1 r_1$, worauf, da die Kühlwasserzuflufstemperatur T_1'' jedenfalls unter Θ_1 liegt, noch ein Teil der Flüssigkeitswärme des Kondensats vom Kühlwasser aufgenommen werden kann. Das Kondensat verläfst mithin den Kondensator nicht mit der der Temperatur Θ_1 entsprechenden Flüssigkeitswärme q_1, sondern mit $q_0 < q_1$, wobei q_0 einer nur wenig über T_1'' liegenden Temperatur Θ_0 entspricht. Die gesamte Kondensatorleistung ist demnach mit Rücksicht auf diese sogenannte Unterkühlung $q_1 - q_0$ bei G kg stündlich zirkulierender Menge des Kälteträgers

$$Q_1 = G\,(q_1 - q_0 + x_1 r_1) \quad \ldots \ldots \quad (6)$$

Mit der Flüssigkeitswärme q_0 tritt das Kondensat alsdann durch das Regulierventil R in den Verdampfer. Diese Durchströmung ist nun nichts anderes als eine Abdrosselung, wie wir sie schon mehrfach behandelt haben, und für welche, wenn wir von der kinetischen Strömungsenergie absehen dürfen, d. h. wenn wir den Kälteträger vor und hinter dem Regulierventil im Ruhestand betrachten, die Gleichung

$$U_1 + p_1 v_1 = U_2 + p_2 v_2$$

gilt. Mit $A U = q + x \varrho$ und $v = v' + x (v'' - v')$ bzw. mit $\varrho + A p (v'' - v') = r$ geht dieselbe für unseren Fall, wo vor dem Regulierventil die Flüssigkeitswärme q_0 vorhanden und die spezifische Dampfmenge $x = 0$ war, über in

$$q_0 + A p_1 v_1' = q_2 + x_3 r_2 + A p_2 v_2' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7),$$

wenn wir mit x_3 die spezifische Dampfmenge hinter dem Regulierventil bezeichnen. Für praktische Fälle genügt es fast immer, mit $v_1' = v_2' = v'$ zu setzen

$$x_3 r_2 = q_0 - q_2 + A (p_1 - p_2) v' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7a),$$

eine Formel, die sich für schweflige Säure und Ammoniak wegen der sehr kleinen Werte von v' gegen v'' sowie der mässigen Drucke unter Vernachlässigung des Arbeitsbetrages $A (p_1 - p_2) v'$ in

$$x_3 r_2 = q_0 - q_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7b)$$

vereinfacht.

Im Verdampfer wird schliefslich unter Erhöhung der spezifischen Dampfmenge x_3 auf x_2 von der Salzlösung die mit der Kälteleistung identische Wärme

$$Q_2 = G r_2 (x_2 - x_3) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

aufgenommen, wofür wir auch unter Elimination von x_3 durch (7) schreiben dürfen

$$Q_2 = G \left\{ x_2 r_2 - q_0 + q_2 - A (p_1 v_1' - p_2 v_2') \right\} \quad . \quad (8a),$$

bzw. angenähert mit (7b)

$$Q_2 = G (x_2 r_2 - q_0 + q_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8b)$$

Die Kompressorarbeit L bestimmt sich dann einfach nach Gl. (3) als Arbeitsäquivalent der Differenz von Kondensatorleistung und Kälteleistung mit (8b) zu

$$A L = G (q_1 - q_2 + x_1 r_1 - x_2 r_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9),$$

erscheint also vollkommen unabhängig von der Unterkühlungstemperatur Θ_0 vor dem Regulierventil. Würde die Kompression umkehrbar adiabatisch verlaufen, so hätte man unter Einführung der den Temperaturen Θ_1 und Θ_2 entsprechenden Flüssigkeitsentropien S_1' und S_2'

$$S_1' + \frac{x_1 r_1}{\Theta_1} = S_2' + \frac{x_2 r_2}{\Theta_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10),$$

womit Gl. (6) übergeht in

$$Q_1 = G\left\{x_2 r_2 \frac{\Theta_1}{\Theta_2} + q_1 - q_0 - (S_1' - S_2')\,\Theta_1\right\} \quad . \quad (6a)$$

Der Verwandlungswert unseres Kreisprozesses folgt alsdann mit der Annäherung (8b) zu

$$\eta = \frac{AL}{Q_2} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} = \frac{\Theta_1}{x_2 r_2 - q_0 + q_2}\left(\frac{x_2 r_2}{\Theta_2} + \frac{q_1 - q_0}{\Theta_1} - S_1' + S_2'\right) - 1$$

oder auch

$$\eta = \frac{\Theta_1}{\Theta_2} - 1 + \frac{\Theta_1}{x_2 r_2 - q_0 + q_2}\left(\frac{q_0 - q_2}{\Theta_2} + \frac{q_1 - q_0}{\Theta_1} - S_1' + S_2'\right) \quad (11)$$

Beachtet man nun, dafs die Temperaturdifferenz $\Theta_1 - \Theta_2$ zwischen Kondensator und dem Verdampfer praktisch stets ziemlich klein ist gegen die Absolutwerte der Temperatur, so kann man auch angenähert schreiben

$$S_1' - S_2' = \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \frac{dq}{\Theta} = 2\,\frac{q_1 - q_2}{\Theta_1 + \Theta_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

und hat alsdann für (11)

$$\eta = \frac{\Theta_1}{\Theta_2} - 1 + \frac{\Theta_1(\Theta_1 - \Theta_2)}{x_1 r_2 - q_0 + q_2}\left\{\frac{q_0}{\Theta_1\Theta_2} - \frac{1}{\Theta_1 + \Theta_2}\left(\frac{q_1}{\Theta_1} + \frac{q_2}{\Theta_2}\right)\right\} \quad (11a)$$

Der Kreisprozefs der Kühlmaschine wird demnach einem Carnotschen zwischen der Verflüssigungs- und Verdampfungstemperatur um so gleichwertiger, je kleiner die in den Verdampfer mitgenommene Flüssigkeitswärme $q_0 - q_2$ gegen die eigentliche Verdampfungswärme $x_2 r_2$ ausfällt. Aufserdem erkennt man, dafs der Klammerausdruck und mit ihm das ganze letzte Glied der Gl. (11a) positiv oder negativ wird, je nachdem

$$q_0 \gtrless \frac{q_1\Theta_2 + q_2\Theta_1}{\Theta_1 + \Theta_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

ist. Man kann also die Unterkühlung der Flüssigkeit vor dem Regulierventil so weit treiben, dafs der Verwandlungswert des ausgeführten Prozesses günstiger ausfällt als derjenige eines Carnotprozesses zwischen denselben Temperaturgrenzen.[1]) Damit ist der Beweis geliefert, dafs der Carnotprozefs zwischen Θ_1 und Θ_2 sich nicht als Vergleichsmafsstab für Kompressions-Kühlmaschinen eignet, sondern dafs man hierzu auf die in § 16 besprochenen polytropischen Kreisprozesse zurückgreifen mufs, mit denen man überdies den Temperaturänderungen des Heiz- und Kühlkörpers nach Gl. (4) oder (4a) allein gerecht werden kann. Die Näherungsgleichung (4a) definiert zwar ebenfalls einen Carnotprozefs, der aber zwischen den Mitteltemperaturen der beiden Körper K_1 und K_2 sich abspielt und dessen Verwendung als Vergleichsmafsstab nun nichts mehr im Wege steht. Die Formel (11) bzw. (11a) gilt übrigens nur so lange, als der Prozefs sich innerhalb des Sättigungsgebietes vollzieht, d. h. so lange die gröfsere spezifiische Dampfmenge $x_1 \leqq 1$ bleibt. Dies führt mit (10) auf die Bedingung

$$\frac{x_2 r_2}{\Theta_2} - S_1' + S_2' \leqq \frac{r_1}{\Theta_1} \quad \ldots \ldots \quad (14)$$

oder wegen (12) angenähert

$$\frac{x_2 r_2}{\Theta_2} \leqq 2\,\frac{q_1 - q_2}{\Theta_1 + \Theta_2} + \frac{r_1}{\Theta^1} \quad \ldots \quad (14a),$$

so dafs der Nenner im letzten Gliede von (11a) einen Maximalwert nicht überschreiten darf.

Alsdann ist im Grenzfall

$$Q_1 = G(r_1 + q_1 - q_0) = G r_1 \left(1 + \frac{q_1 - q_0}{r_1}\right) \quad . \quad . \quad (6b),$$

und wegen (10) mit $x_1 = 1$

$$Q_2 = G(x_2 r_2 - q_0 + q_2) = G r_1 \frac{\Theta_2}{\Theta_1}\left(1 + \frac{S_1' - S_2'}{r_1}\,\Theta_1 - \frac{q_0 - q_2}{r_1}\,\frac{\Theta_1}{\Theta_2}\right) (8c),$$

[1]) Wäre z. B. $\Theta_1 = 293^\circ$, $\Theta_2 = 263^\circ$ (entsprechend $\vartheta_1 = +20^\circ$, $\vartheta_2 = -10^\circ$) und $q_1 = +20$, $q_2 = -10$ WE, so würde man als Bedingung für die Gleichwertigkeit des Vorgangs mit einem Carnotschen Kreislauf aus (13) $q_0 = +4{,}2$ WE, d. h. eine Unterkühlung bis auf etwa $+4{,}2^\circ$ C vor dem Regulierventil erhalten.

und daraus folgt der Verwandlungswert

$$\eta_1 = \frac{\Theta_1}{\Theta_2} \frac{1 + \frac{q_1 - q_0}{r_1}}{1 + \frac{S_1' - S_2'}{r_1}\Theta_1 - \frac{q_0 - q_2}{r_1}\frac{\Theta_1}{\Theta_2}} - 1,$$

für den wir mit Rücksicht auf die Kleinheit der beiden letzten Terme im Nenner gegen 1 auch angenähert setzen dürfen

$$\eta_1 = \frac{\Theta_1}{\Theta_2} - 1 + \frac{\Theta_1}{\Theta_2}\left(\frac{q_1 - q_0}{r_1} + \frac{q_0 - q_2}{r_1}\frac{\Theta_1}{\Theta_2} - \frac{S_1' - S_2'}{r_1}\Theta_1\right)$$

oder

$$\eta_1 = \frac{\Theta_1}{\Theta_2} - 1 + \frac{\Theta_1^2}{\Theta_2 r_1}\left(\frac{q_1 - q_0}{\Theta_1} + \frac{q_0 - q_2}{\Theta_2} - S_1' + S_2'\right) \quad . \; . \; (11\,b)$$

Da nun η nach Gl. (11) mit wachsendem x_2 offenbar abnimmt, so stellt der eben berechnete Wert von η_1 ein Minimum von η im Gültigkeitsbereiche unserer Formeln dar. Es fragt sich nun, ob etwa diese Abnahme von η auch noch anhält bei weiterer Vergröfserung von x_2, wobei natürlich die adiabatische Kompressionslinie die Grenzkurve schneidet, so dafs der Dampf den Kompressor überhitzt verläfst. In der Praxis kann man dies leicht durch eine Verstellung des Regulierventils erreichen und bezeichnet diese Betriebsweise als trockenen Kompressorgang, im Gegensatz zum nassen Kompressorgang, bei welchem der Dampf noch mit Flüssigkeitsteilen gemischt bzw. gerade trocken gesättigt in den Kondensator übertritt. Dem Schnittpunkt der Adiabate beim trockenen Kompressorgange mit der äufseren Grenzkurve (Fig. 99) möge nun die absolute Siedetemperatur Θ entsprechen mit der Verdampfungswärme r und der Flüssigkeitsentropie S'. Alsdann hat man für die spezifische Dampfmenge x_2 des vom Kompressor angesaugten Dampfes analog Gl. (10)

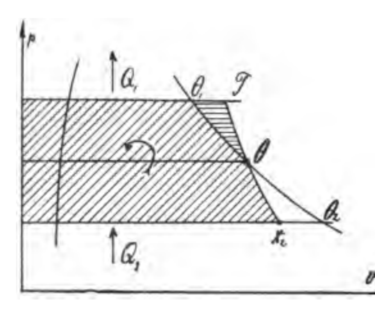


Fig. 99.

$$\frac{x_2 r_2}{\Theta_2} = S' - S'_2 + \frac{r}{\Theta} \quad . \; . \; . \; . \; . \; (10a),$$

und damit wird, unter Beibehaltung der früheren Verhältnisse, die Kälteleistung

$$Q_2 = G\,(x_2\,r_2 - q_0 + q_2) = G\,\Theta_2\left(\frac{r}{\Theta} + S' - S'_2 - \frac{q_0 - q_2}{\Theta_2}\right) \quad . \quad (15),$$

während mit der als veränderlich angenommenen spezifischen Wärme c_p des überhitzten Dampfes und der Endtemperatur T desselben nach der Kompression die Kondensatorleistung sich zu

$$Q_1 = G\left(r_1 + q_1 - q_0 + \int\limits_{\Theta_1}^{T} c_p dT\right) = G\,r_1\left(1 + \frac{q_1 - q_0}{r_1} + \frac{1}{r_1}\int\limits_{\Theta_1}^{T} c_p\,d\,T\right) \quad (16)$$

ergibt. Bevor wir aus (16) und (15) den Verwandlungswert bilden, wollen wir die Verdampferleistung (15) noch etwas umformen, indem wir zunächst in der Klammer die Glieder $r_1 : \Theta_1$ sowie S_1' hinzufügen und abziehen. Wir erhalten so

$$Q_2 = G\,\Theta_2\left(\frac{r_1}{\Theta_1} + \frac{r}{\Theta} - \frac{r_1}{\Theta_1} + S_1' - S_2' - S_1' + S' - \frac{q_0 - q_2}{\Theta_2}\right)$$

oder

$$Q_2 = G\,r_1\,\frac{\Theta_2}{\Theta_1}\left\{1 + \left(\frac{r}{\Theta} - \frac{r_1}{\Theta_1}\right)\frac{\Theta_1}{r_1} + \frac{S_1' - S_2'}{r_1}\,\Theta_1 \right.$$

$$\left. - \frac{S_1' - S'}{r_1}\,\Theta_1 - \frac{q_0 - q_2}{r_1}\,\frac{\Theta_1}{\Theta_2}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15\text{a})$$

Bei der Bildung der Quotienten $Q_1 : Q_2$ dürfen wir nun, da sowohl in (15a) wie in (16) sämtliche übrigen Terme klein gegen 1 sind, von der schon für (11b) benutzten Annäherung Gebrauch machen und mit Vernachlässigung aller Produkte und höheren Potenzen der kleinen Terme schreiben

$$\eta = \frac{\Theta_1}{\Theta_2}\left\{1 + \frac{q_1 - q_0}{r_1} + \frac{q_0 - q_2}{r_1}\,\frac{\Theta_1}{\Theta_2} - \frac{S_1' - S_2'}{r_1}\,\Theta_1\right\} - 1$$

$$+ \frac{\Theta_1}{\Theta_2}\left\{\frac{1}{r_1}\int\limits_{\Theta_1}^{T} c_p\,d\,T + \frac{S_1' - S'}{r_1}\,\Theta_1 - \left(\frac{r}{\Theta} - \frac{r_1}{\Theta_1}\right)\frac{\Theta_1}{r_1}\right\},$$

oder auch

$$\eta = \frac{\Theta_1}{\Theta_2} - 1 + \frac{\Theta_1^2}{\Theta_2\,r_1}\left(\frac{q_1 - q_0}{\Theta_1} + \frac{q_0 - q_2}{\Theta_2} - S_1' + S_2'\right)$$

$$+ \frac{\Theta_1^2}{\Theta_2\,r_2}\left(\frac{1}{\Theta_1}\int\limits_{\Theta_1}^{T} c_p\,d\,T + S_1' - S' + \frac{r_1}{\Theta_1} - \frac{r}{\Theta}\right) \quad . \quad . \quad (17)$$

Der Verwandlungswert des trockenen Kompressorgangs unterscheidet sich danach von dem Grenzwert (11b) des nassen nur durch Hinzutritt des letzten Gliedes, dessen Vorzeichen wir noch festzustellen haben. Zu diesem Zwecke bilden wir die Entropiegleichung desjenigen Teiles unseres Kreisprozesses (Fig. 99), welcher im Überhitzungsgebiet liegt. Dieselbe lautet offenbar, wenn S'' die Dampfentropie bedeutet

$$S_1'' - S'' + \int\limits_{\Theta_1}^{T} \frac{c_p\, d\,T}{T} = 0$$

oder, da

$$S'' = S' + \frac{r}{\Theta}, \quad S_1'' = S_1' + \frac{r_1}{\Theta_1},$$

so folgt

$$S_1' - S' + \frac{r_1}{\Theta_1} - \frac{r}{\Theta} = - \int\limits_{\Theta_1}^{T} \frac{c_p\, d\,T}{T}.$$

Damit aber geht der Klammerausdruck des letzten Gliedes von (17) über in

$$\int\limits_{\Theta_1}^{T} c_p \left(\frac{1}{\Theta_1} - \frac{1}{T}\right) d\,T > 0,$$

da im Überhitzungsgebiet $T > \Theta_1$ sein mufs. Wir dürfen also auch schreiben

$$\eta - \eta_1 = \frac{\Theta_1^2}{\Theta_2 r_1} \int\limits_{\Theta_1}^{T} c_p \left(\frac{1}{\Theta_1} - \frac{1}{T}\right) d\,T > 0 \quad . \quad . \quad (18)$$

d. h. der Verwandlungswert bzw. der Arbeitsaufwand für eine bestimmte Kälteleistung beim trockenen Kompressorgange ist gröfser als der Grenzwert des nassen Kompressorganges, womit auch bewiesen ist, dafs der trockene Kompressorgang praktisch ungünstigere Ergebnisse liefern müfste, als der nasse mit gerade gesättigtem Dampf am Schlusse der Kompression, durch den folglich gerade die günstigste Betriebsweise gegeben ist.

Demgegenüber haben sorgfältige Versuche an Kühlmaschinen verschiedener Systeme ergeben, dafs die Kompressor-

arbeit für eine und dieselbe Kälteleistung unter sonst gleichen Umständen mit zunehmendem Dampfgehalt des angesaugten Kälteträgers innerhalb weiter Grenzen stetig abnimmt, dafs also der Grenzfall des nassen Kompressorganges keineswegs, wie man früher in Übereinstimmung mit der oben entwickelten Theorie annahm, die günstigsten Betriebsergebnisse liefert. Den Schlüssel für diesen überraschenden Widerspruch bietet der Vergleich von Kompressordiagrammen für nassen und trockenen Gang, in denen die Kompressorlinie auch dann vollkommen stetig verläuft, wenn das Sättigungsgebiet zweifellos überschritten wurde, während man hierfür eine Unstetigkeit erwarten müfste. Aufserdem aber — und dieser Umstand ist entscheidend für die Erklärung des Widerspruches — verläuft die Kompressionslinie bei einer und derselben Maschine ganz unbeeinflufst von der anfänglichen spezifischen Dampfmenge x_2, und stimmt nahezu mit der Adiabate des reinen überhitzten Dampfes überein.[1]) Daraus geht aber hervor, dafs der in den Kompressor mitgerissene Flüssigkeitsgehalt auf den Kompressionsvorgang keine nennenswerte Wirkung ausübt, da er beim Eintritt des Gemisches in den Zylinder sich gröfstenteils an dessen Wandungen als Tropfen niederschlägt, welche demnach nicht mehr die zum Temperaturausgleich mit dem Dampfe erforderliche grofse Oberfläche besitzen. Wir haben es also in der Wirklichkeit mit einem nicht umkehrbaren Vorgang zu tun, desssen theoretische Verfolgung nunmehr keine Schwierigkeiten bereitet

Bezeichnen wir die zur adiabatischen Kompression der Gewichtseinheit trocken gesättigten Dampfes vom Drucke p_1 auf p_2 mit L'', die Hubarbeit der Gewichtseinheit reiner Flüssigkeit mit $L' = (p_1 - p_2)\, v'$, so ist beim Dampfgehalte x_2 die Kompressionsarbeit des Gemisches von G kg

$$L = G\left\{x_2 L'' + (1 - x_2)\, L'\right\}$$

[1]) Nur bei sehr nassem Dampfe, der sich durch hydraulische Schläge im Kompressor kundgibt, tritt die viel flachere Adiabate für Dampfgemische im Indikatordiagramm auf, wie neuerdings Doederlein in der Münchener Dissertation: »Prüfung und Berechnung ausgeführter Ammoniak-Kompressions-Kältemaschinen« (Zeitschr. f. Kälte-Industrie 1903) nachgewiesen hat.

oder

$$L = G \{ L' + x_2 \ (L'' - L') \} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Dem gegenüber steht die Kälteleistung

$$Q_2 = G \ (x_2 r_2 - q_0 + q_2),$$

so dafs der Verwandlungswert des wirklichen Vorgangs sich zu

$$\eta = \frac{A L}{Q_2} = A \frac{L' + x_2 \ (L'' - L')}{x_2 r_2 - q_0 + q_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

ergibt. Bei der Geringfügigkeit der Flüssigkeitsarbeit L', die wir ja ohnehin schon in Q_2 vernachlässigt haben, vgl. oben (8a) und (8b), dürfen wir hierfür auch setzen

$$\eta = \frac{A x_2 L''}{x_2 r_2 - q_0 + q_2}$$

oder

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{A L''} \left(r_2 - \frac{q_0 - q_2}{x_2} \right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20a),$$

und hieraus erkennt man, da $q_0 - q_2 > 0$ ist, dafs $1 : \eta$ mit wachsendem x_2, also zunehmender Trockenheit des Dampfes wächst, oder dafs der Verwandlungswert bzw. das Verhältnis der Kompressorarbeit zur Kälteleistung mit steigendem Dampfgehalte in Übereinstimmung mit der Erfahrung abnimmt. Für den kleinsten Wert von $x_2 = x_3$, mit dem das Gemisch vom Regulierventil in den Verdampfer tritt, wird wegen (7b) $1 : \eta = 0$, die Maschine also wirkungslos, für $x_2 = 1$ dagegen wird

$$\frac{1}{\eta_1} = \frac{r_2 - q_0 + q_2}{A L''} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20b)$$

ein Maximum beim Austritt aus dem Sättigungsgebiet. Saugt man im Kompressor schon überhitzten Dampf an (Fig. 100), was praktisch naturgemäfs nur innerhalb sehr enger Grenzen durchführbar ist, so kann man die Änderung des Verwandlungswertes wenigstens unter der Annahme verfolgen, dafs sich der überhitzte Dampf wie ein vollkommenes Gas verhält, deren spezifische Wärme c_p konstant ist. Bedeutet dann T_2 die Temperatur des Dampfes beim Ansaugen, so ist die Kälteleistung

$$Q_2' = G \left\{ r_2 - q_0 + q_2 + c_p \Theta_2 \left(\frac{T_2}{\Theta_2} - 1 \right) \right\},$$

während die neue Arbeit L sich zu L'' verhält wie die absoluten Temperaturen $T_2 : \Theta_2$. Wir erhalten also für den reziproken Verwandlungswert bei vollständig überhitztem Kompressorgange

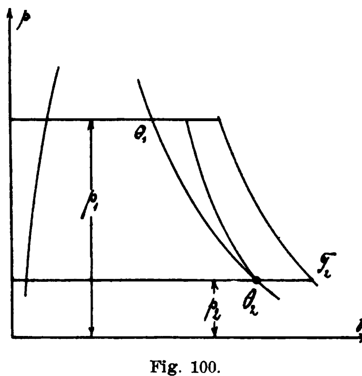


Fig. 100.

$$\frac{1}{\eta} = \frac{r_2 - q_0 + q_2 + c_p \Theta_2 \left(\frac{T_2}{\Theta_2} - 1\right)}{A L'' \frac{T_2}{\Theta_2}}$$

oder

$$\frac{1}{\eta} = \frac{r_2 - q_0 + q_2 - c_p \Theta_2}{A L'' \frac{T_2}{\Theta_2}} + \frac{c_p \Theta_2}{A L''} \quad . \quad . \quad . \quad (20\,c)$$

Dieser Wert nimmt aber mit wachsendem $T_2 : \Theta_2$ ab, so dafs in der Tat für $T_2 = \Theta_2$, d. h. für das Ansaugen trocken gesättigten Dampfes ein absolutes Maximum von $1 : \eta$ existiert. Es hat demnach auch vom Standpunkte unserer Theorie keinen Zweck, überhitzte Dämpfe anzusaugen, was man übrigens in der Praxis wegen der hierbei unvermeidlich hohen und für die Stopfbüchsen schädlichen Temperaturen am Ende der Kompression gern vermeidet.

Nach der soeben entwickelten Theorie ist der beim Ansaugen vorhandene Flüssigkeitsgehalt $1 - x_2$ des Gemisches unverändert nach der Kompression noch vorhanden. Dann allerdings findet während des Hinausschiebens aus dem Kompressor eine Durcheinanderwirbelung statt, wobei die Flüssigkeit auf Kosten der Überhitzungswärme verdampft. Ist T die

wahre Endtemperatur der Kompression, so vermindert sich dieselbe sofort auf T_1, so zwar, daſs

$$(1 - x_2)\, r_1 = \int_{T_1}^{T} c_p\, d\, T \quad \ldots\ldots \quad (21)$$

Man beobachtet demnach bei nassem Kompressorgang gar nicht die wahre Überhitzungstemperatur T des Kälteträgers, sondern nur die scheinbare T_1, mit welcher sich alsdann die Kondensatorleistung zu

$$Q_1 = G\left(r_1 + q_1 - q_0 + \int_{\Theta_1}^{T_1} c_p\, d\, T\right) \quad \ldots \quad (22)$$

berechnet. Für den Fall, daſs man den überhitzten Dampf auch in der Nachbarschaft der Grenzkurve als vollkommenes Gas auffassen darf, was für Ammoniak und schweflige Säure angenähert zulässig ist, wird mit c_p = Konst. die Auswertung der Integrale in (21) und (22) sofort möglich, während anderseits die Überhitzungstemperatur sich durch die untere Sättigungstemperatur und das Druckverhältnis nach

$$\frac{T}{\Theta_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (23)$$

bestimmt. Weiter folgt dann aus (21) und (22)

$$(1 - x_2)\, r_1 = c_p\, (T - T_1) \quad \ldots\ldots \quad (21\text{a}),$$

$$Q_1 = G\, \{r_1 + q_1 - q_0 + c_p\, (T_1 - \Theta_1)\} \quad \ldots \quad (22\text{a}),$$

während in die Formel für die Kompressionsarbeit (19)

$$\left.\begin{aligned} L' &= (p_1 - p_2'')\, v', \\ &\text{und} \\ L'' &= p_2 v_2''\, \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\left\{\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} - 1\right\} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (24)$$

einzusetzen wäre.

Die zuletzt entwickelten Formeln (23), (21a) und (22a) habe ich nun im Verein mit (8b) dazu verwendet, aus den schon im vorigen Paragraphen erwähnten Münchener Versuchen[1]) die Veränderlich-

---

[1]) C. Linde: Die wissenschaftlichen Ergebnisse der Münchener Kälte-Versuchsstation. Zeitschrift des Vereins der Ingenieure 1903, S. 1071.

keit der Verdampfungswärme des Ammoniaks zu bestimmen, wobei ich in erster Annäherung

$$r = r_0 - \alpha \vartheta$$

setzte. Da nach Regnault und v. Strombeck für $+ 16{,}5^\circ$ C $r = 297$ WE war, so folgt auch

$$297 = r_0 - \alpha\, 16{,}5 = r_0 - \alpha\, \vartheta_0$$

oder

$$r = 297 + \alpha\, (16{,}5 - \vartheta),$$

so dafs nur die Unbekannte α durch die Versuche zu bestimmen bleibt. Eliminiert man nun aus (8b) und (22a) die wegen der inneren Undichtheit des Kompressors niemals direkt mefsbare zirkulierende Menge G des Kälteträgers, so erhält man zunächst die Gleichung

$$Q_2 \left\{ r_1 + q_1 - q_0 + c_p\, (T_1 - \Theta_1) \right\} = Q_1 \left\{ x_2 r_2 - q_0 + q_2 \right\},$$

oder da nach (21a)

$$x_2 = 1 - \frac{c_p}{r_1} (T - T_1)$$

ist, auch

$$Q_2 \left\{ r_1 + q_1 - q_0 + c_p\, (T_1 - \Theta_1) \right\} = Q_1 \left\{ r_2 - c_p \frac{r_2}{r_1} (T - T_1) - q_0 + q_2 \right\}$$

Hierin berechnet sich T aus Gl. (23) mit $\varkappa = 1{,}32$, während die Temperaturen T_1 und Θ_1 wie Θ_2 bzw. T_1, ϑ_1, ϑ_2 durch Beobachtungen ebenso direkt gegeben sind, wie die mit Hilfe der gemessenen Strahlungs- und Leitungsverluste korrigierten Kondensatorleistung Q_1 und die Kälteleistung Q_2. Weiterhin setzen wir $c_p = 0{,}52$ und entnehmen schliefslich die Flüssigkeitswärmen der nach Drewes berechneten Spalte unserer Dampftabelle. Alsdann bleiben nur noch die beiden Verdampfungswärmen r_1 und r_2 als Unbekannte übrig, für die wir

$$r_1 = 297 + \alpha\, (16{,}5 - \vartheta_1)$$
$$r_2 = 297 + \alpha\, (16{,}5 - \vartheta_2)$$

einsetzen, wo $\vartheta_1 = 273 - \Theta_1$ und $\vartheta_2 = 273 - \Theta_2$ ist. Für den auf der rechten Seite der Gleichung erscheinenden Quotienten $r_2 : r_1$ dürfen wir wegen der Kleinheit der mit α behafteten Glieder auch angenähert schreiben

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{1 + \frac{\alpha}{297} (16{,}5 - \vartheta_2)}{1 + \frac{\alpha}{297} (16{,}5 - \vartheta_1)} = 1 + \frac{\alpha}{297} (\vartheta_1 - \vartheta_2),$$

womit die ganze Gleichung in α linear wird.

Die der Berechnung zugrunde liegenden Beobachtungsdaten für fünf Versuche sind in der nachstehenden Tabelle mit den daraus berechneten Werten von α zusammengestellt. Die Temperatur vor dem Regulierventil wurde dabei nach Linde in Übereinstimmung mit eigenen Erfahrungen 1° höher als die Zuflufstemperatur des Kühlwassers angenommen, woraus sich die entsprechende Flüssigkeitswärme q_0 aus den Versuchen von Drewes ergab.

Versuchs-Nr.	I	II	III	IV	V	
gegeben:						
$p_1 : p_2 =$	2,2	2,77	3,68	5,13	4,06	
» $\vartheta_1 =$	+21,2	20,9	19,8	19,2	32,4	°C daraus Θ_1
» $\vartheta_2 =$	−1,2	−7,3	−15,0	−22,8	−8,0	° » » Θ_2
berechnet aus (23):						
$T =$	328	349	354	373	385	° » » τ
gegeben:						
$\tau_1 =$	+40	50	46	69	54	° » » T_1
» $Q_1 =$	95 300	75 900	54 100	40 000	68 300	WE pro Std.
» $Q_2 =$	86 200	66 800	45 500	32 300	55 700	» » »
» $q_1 =$	+20,7	+20,5	+19,4	+18,7	+32,0	» » kg
» $q_0 =$	+10,0	+10,4	+10,1	+10,2	+10,3	» » »
» $q_2 =$	−1,0	−5,8	−12.0	−16,9	−6,4	» » »
berechnet:						
$\alpha =$	0,397	0,610	0,377	0,261	0,563	

Der Mittelwert von α wird hiernach 0,433; allerdings zeigt α eine entschiedene Zunahme mit der Mitteltemperatur $\frac{1}{2}(\vartheta_1 + \vartheta_2)$, von deren Berücksichtigung wir aber angesichts des provisorischen Charakters der ganzen Methode absehen wollen. Als Kontrolle für die Zulässigkeit derselben kann die getrennte Bestimmung der zirkulierenden Gewichte G aus der Kondensator- und Verdampferleistung, d. h. mit Hilfe der Gl. (22a) und (8b), nachdem wir mit $\alpha_m = 0,433$ und $r_0 = 304,3$ die Gröfsen r_1 und r_2 sowie aus (21a) x_2 berechnet haben. Es findet sich so für die fünf Versuche, wenn wir die getrennten Werte mit G_1 und G_2 für Kondensator und Verdampfer bezeichnen,

$x_2 =$	0,974	0,964	0,938	0,945	0,896	
$G_1 =$	303	237,0	170,0	123	211	kg pro Std.
$G_2 =$	301	238,5	168,5	120	215	» » »,

die Übereinstimmung ist also befriedigend.

In der Hauptsache dient die oben entwickelte Theorie allerdings zur vergleichenden Berechnung der Leistungsfähigkeit von Kühlmaschinen mit verschiedenen Kälteträgern unter sonst

gleichen äufseren Verhältnissen. Die Unsicherheit des thermischen Verhaltens der überhitzten Dämpfe, welches für die Kompression praktisch immer mafsgebend ist, wird glücklicherweise durch die Erfahrungstatsache ziemlich behoben, dafs für alle vorkommenden Verhältnisse die adiabatische Kompressionslinie nach dem Gesetze

$$p v^{\varkappa} = p_2 v_2^{\varkappa} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

verläuft, worin für

	CO_2	SO_2	NH_3
$\varkappa =$	1,30	1,26	1,32
$\dfrac{\varkappa}{\varkappa - 1} =$	4,33	4,85	4,12
$\dfrac{\varkappa - 1}{\varkappa} =$	0,231	0,206	0,242

gesetzt werden kann. Der Endzustand nach der Kompression ist demnach durch das Volumen bestimmt, wenn der Druck im Kondensator und der Zustand der angesaugten Dämpfe vorgelegt ist. Aufserdem kennt man damit die Kompressorarbeit aus Gl. (24) und die Kälteleistung aus (8b), woraus sich die theoretische Kondensatorleistung durch

$$Q_1 = Q_2 + A L$$

berechnet, ohne dafs man über die spezifische Wärme c_p irgendwelche Annahme zu machen genötigt ist. Umgekehrt kann man hieraus sogar auf die Veränderlichkeit von c_p schliefsen, was wir ja in der Tat in § 28 bei der Besprechung der schwefligen Säure getan haben.

Wir setzen nunmehr für die Berechnung von Beispielen voraus, dafs für alle drei Kälteträger bei derselben Verdampfertemperatur $\vartheta_2 = -10^{\circ}$ C, also $\Theta_2 = 263^{\circ}$ gerade trocken gesättigt angesaugt werden möge, während die Kondensatortemperatur einmal $\vartheta_1 = +20^{\circ}$ im anderen Falle $+30^{\circ}$ sei. Aufserdem werde für jeden Fall zuerst angenommen, dafs der Kälteträger im Siedezustande dem Regulierventil zuströmt, und dann, dafs er auf die Zuflufstemperatur des Kühlwassers $\tau_1' = +10^{\circ}$ vorher unterkühlt wird. Auf diese Weise erhalten wir für jeden der drei Körper, CO_2, SO_2 und NH_3 vier Kreisprozesse, deren entsprechende Zahlenwerte, in der folgenden Tabelle nebeneinander gestellt, einen Vergleich ermöglichen. Die zunächst für je 1 kg des Kälteträgers berechneten Kälteleistungen und Kompressorarbeiten sind dann auf 1 PS umgerechnet, dem, wie schon früher angenommen, 637 WE als Wärmeäquivalent entsprechen.

Tabelle XXII.

1. Verflüssigungstemperat. im Kondensator ϑ_1 °C	+20						+30					
2. Temperat. v. d. Regulierventil τ_0 °C	+20			+10			+30			+10		
3. Kälteträger	CO_2	SO_2	NH_3	CO_2	SO_2	NH_3	CO_2	SO_2	NH_3	CO_2	SO_2	NH_3
4. Kondensatordruck nach Dampftabelle p_1 kg/qcm	58,1	3,35	8,79	58,1	3,35	8,79	73,1	4,66	12,01	73,1	4,66	12,01
5. Verdampferdruck nach Dampftabelle p_2 kg/qcm	27,1	1,03	2,92	27,1	1,03	2,92	27,1	1,03	2,92	27,1	1,03	2,92
6. Angesaugt. Volumen nach Dampftabelle $v_2 = v''$ cbm/kg	0,0143	0,329	0,430	0,0143	0,329	0,430	0,0143	0,329	0,430	0,0143	0,329	0,430
7. Kompressorarbeit pro 1 kg nach Gl (24) $L = L''$ mkg	3241	4333	15 850	3241	4333	15 850	4324	6004	21 170	4324	6004	21 170
8. Äquivalent der Kompressorarbeit AL WE	5,09	6,80	24,9	5,09	6,80	24,9	6,79	9,42	33,2	6,79	9,42	33,2
9. Flüssigkeitswärme vor dem Regulierventil q_0 WE	12,82	6,45	+20,3	5,71	+3,20	+9,7	25,25	+9,76	+31,5	5,71	+3,20	+9,7
10. Flüssigkeitswärme im Verdampfer nach Dampftabelle q_2 WE	−5,00	−3,14	−8,0	−5,00	−3,14	−8,0	−5,00	−3,14	−8,0	−5,00	−3,14	−8,0
11. Verdampfungswärme r_2 WE	61,47	95,68	308,7	61,47	95,68	308,7	61,47	95,68	308,7	61,47	95,68	308,7
12. Flüssigkeitsarbeit beim Durchströmen $A(p_1 v_1' - p_2 v_2')$[1] WE	1,14	0,04	0,22	0,95	0,04	0,22	2,23	0,06	0,34	1,60	0,06	0,34
13. Kälteleist. pr. 1 kg n. Gl. (8) Q_2 WE	43,50	86,05	280,2	49,81	89,30	290,8	29,00	82,72	268,9	49,16	89,28	290,7
14. Verwandlungswert $\eta = \frac{AL}{Q_2}$	0,117	0,079	0,089	0,104	0,076	0,086	0,234	0,114	0,123	0,138	0,105	0,114
15. Kälteleistung pro 1 PS u. Std. WE	3620	5370	4780	4150	5560	4970	1810	3720	3420	3070	4010	3710

[1]) Für SO_2 und NH_3 genügt die Formel $A(p_1 - p_2)v'$, wobei v' ein mittleres Volumen von 0,007 bzw. 0,016 bedeutet. Für CO_2 dagegen sind die Werte von v'' der Dampftabelle zu entnehmen, und zwar entsprechend den Temperaturen vor dem Regulierventil.

Den Kondensator- und Verdampfertemperaturen unserer Beispiele entspricht nun in Wirklichkeit eine Zuflufstemperatur des Kühlwassers von etwa $\tau_1' = +10^0$ und eine Abflufstemperatur von $\tau_2'' = +20^0$ bzw. 30^0, wobei wegen der erheblich höheren Temperatur des überhitzten Kälteträgers beim Eintritt in den Kondensator immer noch Wärme an das Wasser abgegeben werden kann. Die Soletemperaturen im Verdampfer dürften alsdann $\tau_2' = -2$ und $\tau_2'' = -6^0$ betragen, denen eine Mitteltemperatur von $\tau_2 = -4^0$ bzw. $T_2 = 269^0$ entspricht. Daraus ergeben sich für unsere beiden Kondensatortemperaturen (20^0 und 30^0) zwei polytropische Vergleichsprozesse, welche nach Gl. (4a) zwei Carnotschen Prozessen mit den oberen Temperaturen $\frac{1}{2}(10+20) = 15^0$ und $\frac{1}{2}(10+30) = 20^0$ äquivalent sind, denen die Verwandlungswerte

$$\eta_1 = \frac{15+4}{269} = 0{,}071$$

$$\eta_2 = \frac{20+4}{269} = 0{,}089$$

entsprechen. Diesen Werten kommen die beiden Kreisprozesse der Schwefligsäure mit Unterkühlung auf $+10^0$ vor dem Regulierventil am nächsten, dann folgt das Ammoniak und am ungünstigsten erscheint die Kohlensäure. Die Wirkung der letzteren wird auch durch Wegfall der Unterkühlung am empfindlichsten berührt, was einfach in dem relativ grofsen Verhältnis der Flüssigkeitswärme zur Verdampfungswärme bei diesem Körper begründet ist. Trotzdem hat die Erfahrung ergeben, dafs beim Vorhandensein hinreichender Unterkühlung alle drei Maschinengattungen, wenn die Kondensatortemperatur $+25^0$ nicht überschreitet, praktisch ziemlich gleichwertig sind, d. h. ungefähr dieselbe Kälteleistung pro indizierte Kompressorpferdestärke aufweisen. Dies erklärt sich einfach dadurch, dafs einerseits die Kohlensäurekompressoren, die man der hohen Pressungen wegen mit selbstdichtenden Kolbenliderungen (z. B. Lederstulpen) ausrüstet, weniger unter inneren Undichtheiten leiden, als die beiden anderen Maschinengattungen, während anderseits die Schwefligsäuremaschinen wegen der geringen Dichtheit ihrer Dämpfe und der hohen Geschwindigkeit derselben in den Ventilen, besonders dem Ammoniak gegenüber, erhebliche Ventilüberdrücke und Depressionen bedingen, welche den praktischen Verwandlungswert vergröfsern. Dies schliefst natürlich nicht aus, dafs man durch geeignete Vorsichtsmafsregeln in Versuchsstationen besonders günstige Leistungen erzielen kann, welche zwar ein hohes theoretisches Interesse, aber nur eine geringe praktische Bedeutung besitzen.

§ 30. Der überhitzte Wasserdampf und die Theorie der Heifsdampfmaschine.

Die Zustandsgleichung, spezifische Wärme bei konstantem Druck und konstantem Volumen. c_p nach Lorenz. Die Theorie der Heifsdampfmaschine. Die Boulvinschen Diagramme.

Die Eigenschaften des gesättigten Wasserdampfes sowie das Verhalten der Gemische derselben mit flüssigem Wasser bei umkehrbaren und nicht umkehrbaren Zustandsänderungen haben wir bereits in den §§ 19 bis 22 kennen gelernt und im § 23 darauf eine Theorie der Nafsdampfmaschinen gegründet. Vom überhitzten Wasserdampf sind wir dagegen z. Z. nur sehr unvollkommen unterrichtet, wenn auch der Verlauf seiner Isothermen in einem ziemlich weiten Intervall durch Battelli festgelegt wurde, welche nach Tumlirz der einfachen Zustandsgleichung

$$p\,(v - v_0) = R\,T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

mit grofser Annäherung genügten. Diese Gleichung stimmt auch noch befriedigend mit den aus Regnaults Angaben unter Zuhilfenahme der Clapeyronschen Gleichung berechneten Sättigungsvolumen v'', so dafs sie für technische Zwecke wohl verwendbar erscheint. Aus derselben folgt, wie in § 25 gezeigt wurde, dafs die beiden spezifischen Wärmen c_p und c_v durch eine und dieselbe Temperaturfunktion mit verschiedenen additiven Konstanten darstellbar sind, so dafs wir auch schreiben können

$$\left.\begin{array}{l} c_p = c_1 + f(T) \\ c_v = c_2 + f(T) \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2),$$

während

$$c_p - c_v = c_1 - c_2 = A\,R \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

ist. Für das Verhältnis der spezifischen Wärme ergibt sich weiter

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_1 + f(T)}{c_2 + f(T)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

oder angenähert für nur geringe Änderungen mit der Temperatur

$$\varkappa = \frac{c_1}{c_2}\left\{1 + \left(\frac{1}{c_1} - \frac{1}{c_2}\right) f(T)\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4a)$$

Wächst nun $f(T)$ mit der Temperatur, so nimmt, da $c_1 > c_2$, das Verhältnis $\varkappa$ mit steigender Temperatur ab. Zur Prüfung dieser Folgerungen steht uns zunächst

die in der Tumlirschen Gleichung enthaltene Gaskonstante $R = 46{,}7$ zur Verfügung, welche auf

$$c_p - c_v = c_1 - c_2 = 0{,}11 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3a)$$

führen würde. Weiterhin haben Versuche von Mallard und Lechatelier, auf die wir in § 34 zurückkommen werden, für die spezifische Wärme des überhitzten Wasserdampfes bei konstantem Volumen

$$c_v = 0{,}212 + 0{,}000364\, T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2a)$$

ergeben, wonach mit $\alpha = 0{,}000364$ die Funktion in (2) die sehr einfache Form

$$f(T) = \alpha T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

annimmt und wegen (2)

$$c_p = 0{,}322 + 0{,}000364\, T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2b)$$

sein müfste. Eine ganz gleichgebaute, aus denselben Versuchen abgeleitete Formel für c_p, deren Konstante nur wegen anderer Wahl des R nicht genau mit denjenigen von (2b) übereinstimmen, hat zuerst Weyrauch[1]) angegeben. Anderseits hat Regnault eine Versuchsreihe hierüber bei atmosphärischem Druck zwischen den Temperaturen $+128^0$ und $+217^0$ angestellt und im Mittel, also für rund $\tau = 172^0$ bzw. $T = 445^0$ $c_p = 0{,}4805$ gefunden, während (2b) hierfür $c_p = 0{,}4795$ ergibt; diese Übereinstimmung ist sehr befriedigend.

Zur Prüfung der Konstanten $c_1 = 0{,}322$ in (2b) steht uns aber noch eine weitere Kontrolle zur Verfügung. In § 24 leiteten wir für die Abdrosselung eines unvollkommenen Gases um dp unter gleichzeitiger Wärmezufuhr dQ die Formel (4c)

---

[1]) Weyrauch: »Von den überhitzten Dämpfen«, Zeitschrift d. V. d. Ingenieure 1876 und 1877. Weyrauch empfiehlt übrigens eine Zustandsgleichung von der Form

$$p\,(v - v'') = R\,(T - \Theta),$$

worin v'' und Θ die dem Drucke p entsprechenden Werte für trocken gesättigten Dampf bedeuten. Mit $\frac{R\Theta}{p} - v'' = v_0$ würde diese Formel in die Tumlirzsche übergehen. Siehe auch die sehr lesenswerte Zusammenstellung von Weyrauch: »Über die spezifischen Wärmen des überhitzten Wasserdampfes« a. a. O. 1904, in der zahlrsiche Versuche zur Berechnung von c_p diskutiert und mit der Erfahrung verglichen werden.

$$\frac{dQ}{dp} = \left(\frac{d\lambda}{d\Theta} - c_p''\right)\frac{d\Theta}{dp} + c_p\frac{dT}{dp} + \int_\Theta^T \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T dT$$

ab, worin $\frac{dT}{dp}$ sich auf die Temperaturänderung beim Abdrosseln bezog, welche z. B. für Luft und CO_2 Thomson und Joule versuchsmäfsig mit $dQ = 0$ ermittelten, und c_p'' die spezifische Wärme in unmittelbarer Nachbarschaft der Grenzkurve bedeutet. Da nun nach der Zustandsgleichung von Tumlirz für Wasserdampf $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = 0$ ist, so folgt für $dQ = 0$ und $c_p = c_p''$

$$c_p'' = \frac{\frac{d\lambda}{d\Theta}}{1 - \frac{dT}{dp}\frac{dp}{d\Theta}} \quad \ldots\ldots \quad (7),$$

worin nach Regnault $\lambda = 606{,}5 + 0{,}305\,\vartheta$ zu setzen ist. Für den vollkommenen Gaszustand hat man hieraus wegen $\frac{dT}{dp} = 0$ einfach

$$c_p'' = \frac{d\lambda}{d\Theta} = 0{,}305 \quad \ldots\ldots \quad (7a).$$

Angesichts des Umstandes, dafs dieser Wert ebenso wie die Konstante $c_1 = 0{,}322$ durch Extrapolation aus empirischen Formeln gewonnen wurde, ist die Übereinstimmung nicht unbefriedigend.

Wenn auch die Formel (2b) aus Versuchen mit ziemlich grofsen Temperatur- und Drucksteigerungen abgeleitet ist, so erscheint doch ihre Anwendung in der Nähe des Sättigungsgebietes ohne weiteres nicht gerechtfertigt, da, wie wir wissen, c_p längs der äufseren Grenzkurve mit der Siedetemperatur bzw. dem Drucke bis zum Werte ∞ im kritischen Punkte ($\Theta_k = 637^0$) steigen mufs. Aus Durchströmungsversuchen, welche Grindley (1900) und ganz neuerdings Griefsmann[1]) nach dem Muster von Thomson und Joule (siehe § 24) mit Wasserdampf angestellt haben, ergab sich zwar eine viel stärkere Zunahme von

[1]) Griefsman: Die Erzeugungswärme des überhitzten Wasserdampfes und sein Verhalten in der Nähe der Kondensationsgrenze, Zeitschr. d. V. d. Ing. 1903.

c_p mit der Temperatur in der Nähe der Grenzkurve als nach Gl. (2b) zu erwarten ist, dagegen trat die von der Theorie geforderte Zunahme mit dem Drucke nicht hervor. Es dürfte daher zweckmäfsiger sein, statt aller Umwege auf direkte Bestimmungen von c_p auszugehen, wie sie der Verfasser[1]) mit Unterstützung des Vereins deutscher Ingenieure unternommen hat. Dieselben führten auf die in Tabelle XXIII zusammengestellten Ergebnisse, aus denen hervorgeht, dafs der überhitzte Wasserdampf sich in der Nähe des Sättigungsgebietes ganz ähnlich verhält, wie die Kohlensäure nach den Versuchen von Lusanna (siehe § 27). Meine Resultate schliefsen sich, was für ihre Zuverlässigkeit wohl nicht ohne Bedeutung ist, für tiefe Drucke gut an die Werte von Regnault an, und bestätigen in der Hauptsache wenigstens einige Versuche von C. v. Bach[2]), welcher die Erzeugungswärme überhitzten Wasserdampfes durch Kondensation in einem Kalorimeter ermittelte.

Tabelle XXIII. Spezifische Wärme von Wasserdampf nach Lorenz.

Abs. Druck . . kg/qcm	8,97	8,98	8,98
Temperatur . . . τ °C	222,4	262,0	313,8
Spez. Wärme . . . c_p	0,698	0,640	0,570
Abs. Druck . . kg/qcm	6,82	6,82	6,95
Temperatur . . . τ °C	207,6	279,3	321,0
Spez. Wärme . . . c_p	0,622	0,569	0,555
Abs. Druck . . kg/qcm	4,31	4,05	3,94
Temperatur . . . τ °C	205,4	294,5	338,7
Spez. Wärme . . . c_p	0,583	0,484	0,478
Abs. Druck . . kg/qcm	1,93	1,89	—
Temperatur . . . τ °C	202,6	294,0	—
Spez. Wärme . . . c_p	0,531	0,492	—

Für die Theorie der Heifsdampfmaschinen, in denen anstatt gesättigter überhitzter Wasserdampf zur Arbeitsleistung

[1]) Lorenz: Die spezifische Wärme des überhitzten Wasserdampfes bei konstantem Druck. Zeitschr. d. V. d. Ing. 1904.

[2]) v. Bach: Zur Frage des Wärmewertes des überhitzten Wasserdampfes, Zeitschr. d. V. d. Ing. 1902.

herangezogen wird, wollen wir angesichts dieser Resultate allgemein voraussetzen, daſs die spezifische Wärme bei konstantem Druck durch die Reihe

$$c_p = c_1 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2 + \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

dargestellt wird, in der sowohl c_1 als auch die Koeffizienten α reine Druckfunktionen sind. Die zur Überhitzung des Dampfes von einer Sättigungstemperatur Θ auf T nötige Wärmezufuhr ist somit

$$Q_p = \int_\Theta^T c_p \, d\, T = c_1 (T - \Theta) + \frac{\alpha_1}{2} (T^2 - \Theta^2) + \frac{\alpha_2}{3} (T^3 - \Theta^3) + \quad (9)$$

und der entsprechende Entropiezuwachs

$$S - S'' = \int_\Theta^T c_p \frac{d\, T}{T} = c_1 \lg n \frac{T}{\Theta} + \alpha_1 (T - \Theta) + \frac{\alpha_2}{2} (T^2 - \Theta^2) + \quad (10),$$

wenn wie früher

$$S'' = S' + \frac{r}{\Theta}$$

die Entropie des trocken gesättigten Dampfes und S' die Flüssigkeitsentropie für die Temperatur Θ bedeuten, welche mit dieser durch den Sättigungsdruck p gegeben sind. Da dies auch für die Koeffizienten $c_1 \alpha_1 \alpha_2 \ldots$ zutrifft, so ist in unserer Formel die Entropie des überhitzten Dampfes durch den Druck p und die Temperatur T bestimmt, während sich das zugehörige Volumen aus der Zustandsgleichung berechnet. Ist nun ein Anfangszustand durch p_1 bzw. Θ_1 und T_1 sowie die zu p_1 gehörigen Koeffizienten $c_1' \; \alpha_1' \; \alpha_2' \ldots$ gegeben, so ergibt sich die Gleichung der Adiabate zu

$$\begin{aligned} S_1'' - S'' = {} & c_1 \lg n \frac{T}{\Theta} + \alpha_1 (T - \Theta) + \frac{\alpha_2}{2} (T^2 - \Theta^2) + \ldots \\ & - c_1' \lg n \frac{T_1}{\Theta_1} + \alpha_1' (T_1 - \Theta_1) + \frac{\alpha_2'}{2} (T_1^2 - \Theta_1^2) + . \quad (10a), \end{aligned}$$

oder, wenn wir noch für Wasserdampf

$$S_1'' - S'' = S_1' - S' + \frac{r_1}{\Theta_1} - \frac{r}{\Theta} = c \lg n \frac{\Theta_1}{\Theta} + \frac{r_1}{\Theta_1} - \frac{r}{\Theta}$$

unter Einführung der spezifischen Wärme c des Wassers setzen

$$+\frac{r_1}{\Theta_1}-\frac{r}{\Theta}c\lg n\frac{\Theta_1}{\Theta}+c_1'\lg n\frac{T_1}{\Theta_1}+\alpha_1'(T_1-\Theta_1)+\frac{\alpha_2'}{2}(T_1^2-\Theta_1^2)+\ldots$$

$$=c_1\lg n\frac{T}{\Theta}+\alpha_1(T-\Theta)+\frac{\alpha_2}{2}(T^2-\Theta^2)+\ldots \quad (10b)$$

Expandiert der Dampf auf dieser Adiabate bis zu einem Punkte $p = p_2$ und $T = T_2$ in unmittelbarer Nähe der Grenzkurve, so dürfen wir für die kleine Überhitzung von Θ_2 auf T_2 auch unter Weglassung der Glieder mit höheren Potenzen von T_2 und Θ_2 angenähert[1]) schreiben

$$c_1\lg n\frac{T_2}{\Theta_2}+\alpha_1(T_2-\Theta_2)=(T_2-\Theta_2)\frac{c_1+\alpha_1\Theta_2}{\Theta_2} \quad . \quad (11),$$

womit sich Gl. (10b), in der wir noch $r = r_2$ und $\Theta = \Theta_2$ zu setzen haben vereinfacht in

$$r_1\frac{\Theta_2}{\Theta_1}-r_2+\Theta_2\left\{c\lg n\frac{\Theta_1}{\Theta_2}+c_1'\lg n\frac{T_1}{\Theta_1}+\alpha_1'(T_1-\Theta_1)+\frac{\alpha_2'}{2}(T_1^2-\Theta_1^2)+\ldots\right\}$$

$$=(c_1+\alpha_1\Theta_2)(T_2-\Theta_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10c)$$

Die rechte Seite dieser Formel ist aber offenbar schon der Näherungsausdruck für die Überhitzungswärme von Θ_2 auf T_2 bei dem unteren Drucke p_2, wovon wir sogleich weiteren Gebrauch machen wollen. Wir denken uns nunmehr den mit der Temperatur T_2 und dem Drucke p_2 aus dem Arbeitszylinder einer Dampfmaschine entweichenden Dampf abgekühlt und kondensiert, wobei pro 1 kg die Wärme

$$Q_2 = r_2 + (c_1 + a_1\Theta_2)(T_2 - \Theta_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

im Kondensator abzuführen ist. Wird dann das Kondensat von der Speisepumpe gerade im Siedezustande, also mit der Flüssigkeitswärme q_2 in den Kessel übergeführt, in welchem der Druck p_1 herrscht, dessen Siedetemperatur Θ_1 die Flüssigkeitswärme q_1 entspricht (Fig. 101), so mufs dort das Wasser erst auf Θ_1 unter Zufuhr von $q_1 - q_2 = c(\Theta_1 - \Theta_2)$ erwärmt werden. Hierzu tritt die Verdampfungswärme r_1 und schliefslich die Überhitzungswärme, so dafs wir als gesamte Wärmezufuhr pro 1 kg Dampf erhalten

[1]) Dies erscheint durch die Tatsache gerechtfertigt, dafs bei niederen Drucken die Veränderlichkeit von c_p mit der Temperatur auf Grund meiner Versuche zweifellos nur noch gering ist.

$$Q_1 = c(\Theta_1 - \Theta_2] + r_1 + \int_{\Theta_1}^{T_1} c_p \, dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13),$$

oder wegen (8) mit den Koeffizienten $c_1' \, \alpha_1' \, \alpha_2' \ldots$ für den Druck p_1

$$Q_1 = r_1 + c(\Theta_1 - \Theta_2) + c_1'(T_1 - \Theta_1) + \frac{\alpha_1'}{2}(T_1^2 - \Theta_1^2) + \quad (13a)$$

Da die Expansion durchaus adiabatisch erfolgen soll, also weitere Wärmebeträge nicht in Frage kommen, so ist die Arbeit L gegeben durch

$$AL = Q_1 - Q_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

und der Verwandlungswert der zugeführten Wärme

$$\eta = \frac{AL}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1},$$

oder mit Rücksicht auf

$$\eta = 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1} \frac{r_1 + \Theta_1 \left\{ c \lg n \frac{\Theta_1}{\Theta_2} + c_1' \lg n \frac{T_1}{\Theta_1} + \alpha_1'(T_1 - \Theta_1) + \ldots \right\}}{r_1 + c(\Theta_1 - \Theta_2) + c_1'(T_1 - \Theta_1) + \frac{\alpha_1'}{2}(T_1^2 - \Theta_1^2) + \ldots} \quad (15)$$

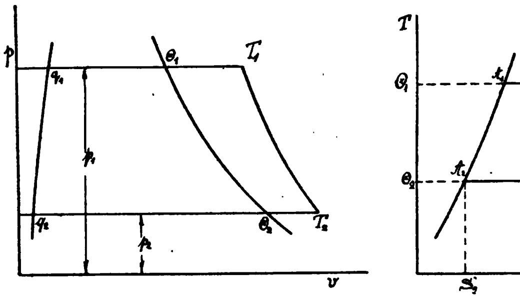


Fig. 101.

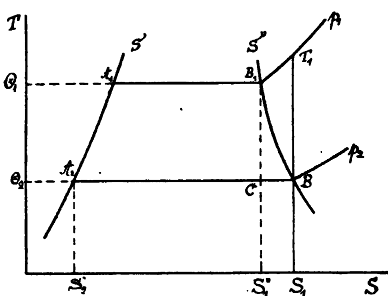


Fig. 102.

Dieser infolge der obigen Annäherung streng genommen, nur für $T_2 = \Theta_2$ gültige Ausdruck geht nun für $T_1 = \Theta_1$, d. h. für den Wegfall der Überhitzung über in

$$\eta_0 = 1 - \frac{\Theta_1}{\Theta_2} \frac{r_1 + \Theta_1 c \lg n \frac{\Theta_1}{\Theta_2}}{r_1 + c(\Theta_1 - \Theta_2)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

ergibt also den Verwandlungswert des Nafsdampfmaschinenprozesses (§ 23) für den Fall der adiabatischen Expansion bis auf den Kondensatordruck. Da nun

$$\Theta_1 c_1' \lg n \frac{T_1}{\Theta_1} < c_1' (T_1 - \Theta_1)$$

$$\alpha_1' \Theta_1 (T_1 - \Theta_1) < \frac{\alpha_1'}{2} (T_1 + \Theta_1)(T_1 - \Theta_1) = \frac{\alpha_1'}{2} (T_1^2 - \Theta_1^2)$$

usw.,

so wächst durch Hinzutritt dieser Glieder der Nenner von (15) rascher als der Zähler, mithin ist

$$\eta > \eta_0,$$

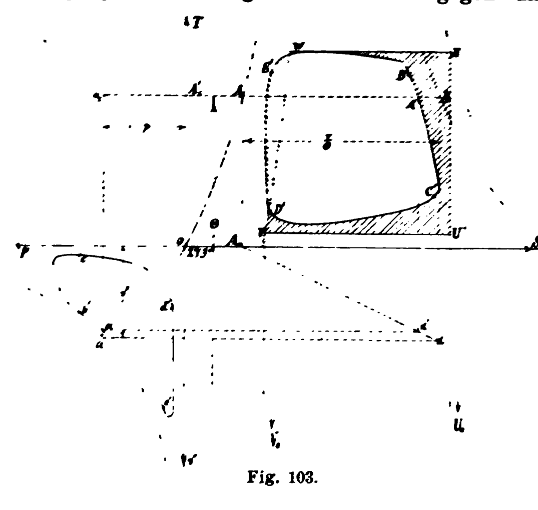
d. h. durch die Überhitzung steigt der Verwandlungswert des Dampfmaschinenprozesses.

Sehr klar tritt dies in dem in Fig. 102 skizzierten Entropiediagramm hervor, in welchem S' und S'' die beiden Grenzkurven bedeuten und unser Prozeſs mit Überhitzung auf T_1 durch den Linienzug $A_1\, B_1\, T_1\, B\, A_2$ dargestellt wird, während dem Naſsdampfprozeſs der Verlauf $A_1\, B_1\, C\, A_2$ entspricht. Die Fläche der beiden geschlossenen Linienzüge ergibt sofort das Äquivalent der geleisteten Arbeit, während die zugeführte Wärme aus dem Inhalte von $A_1\, B_1\, T_1\, S_1\, S_2'\, A_2$ bzw. $A_1\, B_1\, S_1''\, S_2'\, A_2$ sich berechnet. Aus der Figur erkennt mau sofort, daſs der Zuwachs der Arbeitsfläche im Verhältnis zum Zuwachs der Wärmefläche infolge der Überhitzung bis T_1 gröſser ist als die des Verhältnisses der Arbeitsfläche zur Wärmefläche ohne Überhitzung. Weiter übersieht man, daſs eine Steigerung der Überhitzung über die Temperatur T_1 hinaus, welche auf den Sättigungszustand am Ende der Expansion führte, nur dann günstig wirkt, wenn die obere Isobare p_1 im Entropiediagramm steiler ansteigt als die Isobare p_2.

Um auch den Verwandlungswert ausgeführter Maschinen mit dem theoretischen vergleichen zu können, muſs man das Indikatordiagramm ins Wärmediagramm übertragen, wie es in neuerer Zeit von Boulvin[1]) geschehen ist. Wir legen (Fig. 103) durch den Punkt $\tau = 0^\circ$ $(T = 273^\circ)$ der Flüssigkeitsgrenzkurve im Wärmediagramm eine Isotherme, die mit der Temperaturachse das Blatt in vier Quadranten teilt. Im linken oberen Quadranten zeichnen wir mit beliebigem Maſsstab der Drücke die Dampfspannungskurve nach der Dampftabelle ein, während der linke untere Quadrant das $p\,v$-Diagramm,

[1]) Revue de mécanique, 1897, 1898, 1901; Bulletin de l'Association technique maritime 1902. Siehe auch die Abhandlung: Schröter und Koob, Untersuchung einer von Van den Kekhove in Gent gebauten Tandemmaschine von 250 PS, Z. d. V. d. Ing. 1903.

d. h. das Indikatordiagramm enthält. Letzteres wird unter Vernachlässigung des Flüssigkeitsvolumen v' gegen das Dampfvolumen gezeichnet, so dafs die spezifischen Dampfvolumen v'' auf der Achse $O v''$ im beliebigen Mafsstabe eingetragen sind. Mit dem Indikatordiagramm zugleich wird die Dampfgrenzkurve im $p v$-Diagramm eingetragen. Es entspricht dann jedem Punkte a der Grenzkurve im $p v$-Diagramm ein Punkt A der Grenzkurve im Wärmediagramm, der durch die Parallelen $a a_1$ bzw. $a_1 A$ zu den Achsen $O T$ und $O S$ leicht gefunden werden kann. Ein Punkt a' mit der spezifischen Dampfmenge x hat nun ein Dampfvolumen $x v'' = \overline{a_0 a_1'}$ und dem entspricht eine Entropie $S' + x \frac{r}{\Theta} = \overline{A_1' A'}$, d. h. der zu a' gehörige Punkt A' im Wärmediagramm teilt die Strecke $A_1 A = \frac{r}{\Theta}$ in demselben Verhältnisse, wie a' die Strecke $a_0 a = v''$ teilt. Dies geschieht nun sehr einfach, in dem wir $A_0 \alpha$ in demselben Verhältnis durch $a' \alpha'$ teilen und $\alpha' A'$ der Temperaturachse parallel ziehen.


Fig. 103.

Will man auf diese Weise ein Indikatordiagramm ins Wärmediagramm übertragen, so entsteht dadurch eine gewisse Schwierigkeit, dafs der Dampfmaschinenprozefs kein geschlossener ist. Während der Kompressionsperiode $d' e'$ befinden sich g kg Dampf im Zylinder, in der Expansionsperiode $(G + g)$ kg, während die Dampfmenge in der Ein- und Ausströmperiode ständig wechselt. Diese Schwierigkeit umgeht nun Boulvin dadurch, dafs er sich den ganzen Prozefs mit $(G + g)$ kg ausgeführt denkt. Der Teil der $(G + g)$ kg, der sich nicht im Zylinder befindet, wird im Kessel oder Kondensator befindlich gedacht, und zwar in flüssiger Form von jederzeit gleichem Druck und gleicher Temperatur, wie der im Zylinder vorhandene Teil. Dieser Vorgang gleicht dem wirklichen in vier Punkten, dem Beginn und Schlufs der Expansions- und Kompressionsperiode und liefert unter Vernachlässigung der sehr

geringen Flüssigkeitsvolumina, dasselbe Indikatordiagramm, also auch dieselbe Arbeit. Damit ist aber auch die Wärmezufuhr in jeder der vier Perioden nach dem ersten Hauptsatze dieselbe wie beim wirklichen Prozesse, und es steht nun der Übertragung des Indikatordiagramms ins Wärmediagramm nichts mehr im Wege. Das Wärmediagramm ist dann für $(G + g)$ kg Dampf gezeichnet und es stellt die Fläche $B' A' C' D' E'$ das Äquivalent der geleisteten Arbeit, also $A L$ dar. Strömen der Maschine in jeder Periode G kg gerade trocken gesättigter Dampf zu, so entspricht dem eine Wärmezufuhr Q_1 in der Gröfse der Fläche $U U_0 V_0 V W$, die natürlich für G kg gezeichnet ist. Durch Planimetrieren der beiden Flächen läfst sich jetzt sofort der Verwandlungswert $\eta = A L : Q_1$ ermitteln, während die schraffierte Fläche den Wärmeverlust gegenüber dem verlustlosen Prozesse anzeigt. Die gestrichelt schraffierte Fläche ist hierbei negativ zu nehmen.

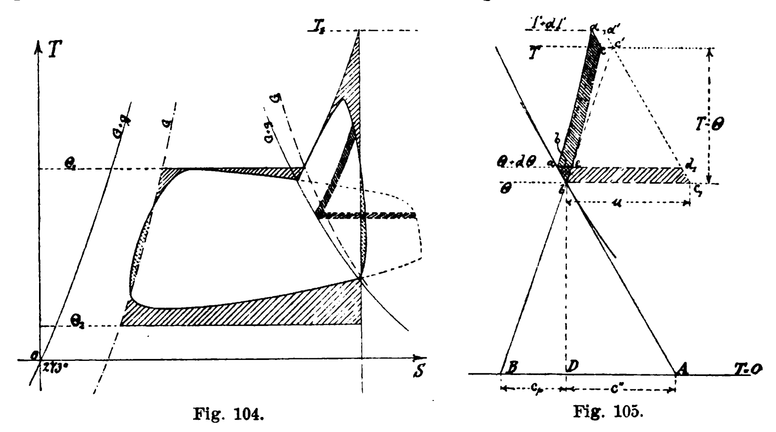


Fig. 104. Fig. 105.

Übertragen wir auf diese Weise das Diagramm einer Heifsdampfmaschine ins Wärmediagramm, so fällt ein Teil der Arbeitsfläche über die Grenzkurve hinaus (in Fig. 104 gestrichelt). Dieser Teil hat natürlich so keinen Sinn, da im Überhitzungsgebiete, Isothermen und Isobaren nicht mehr identisch sind. Es mufs jeder Elementarstreifen zwischen zwei Isothermen Θ und $\Theta + d\Theta$ flächengleich zwischen die wahren Isobaren p und $p + dp$ übertragen werden. Nun ist der Inhalt des Streifens $abcd$ (Fig. 105) gleich einem Streifen $a b c' d'$ von der Gröfse $b\,(T - \Theta)$ zwischen den Tangenten $a d'$ und $b c'$ an die Isobaren p und $p + dp$. Hierbei ist Θ die Sättigungstemperatur in b, T die Überhitzungstemperatur in c bzw. c' und b ist gleich der Strecke $a e$. Dieser Streifen soll nun flächengleich sein mit $a\, b\, d_1\, c_1$, also ist $b\,(T - \Theta) = u\, d\,\Theta$, oder

$$\frac{d\Theta}{b} = \frac{T - \Theta}{u},$$

d. h. die Gerade $c' c_1$ ist parallel zur Tangente an die Grenzkurve und damit läfst sich der zu c_1 gehörige Punkt c leicht konstruieren. Man zieht $c_1 c'$ parallel zur Tangente bA bis zum Schnitte mit der Tangente Bb an die Isobare p durch b. c ist dann der Schnittpunkt der Isothermen durch c' mit der Isobare durch b. Die Konstruktion der Tangenten wird dadurch erleichtert, dafs im Wärmediagramme die Subtangente einer Kurve gleich der spezifischen Wärme längs dieser Kurve an der betrachteten Stelle ist.

Auf diese Weise ist in Fig. 104 das Diagramm einer Heifsdampfmaschine schematisch ins Wärmediagramm übertragen worden. Die schraffierte Fläche gibt wieder den Wärmeverlust dem Idealprozesse gegenüber an. Der Wärmeaustausch zwischen Dampf und Zylinderwandung während der einzelnen Arbeitsperioden läfst sich in diesen Diagrammen nur für die Expansionsperiode verfolgen. Man erkennt aus Fig. 104, dafs während der Expansion Wärme von den Wandungen an den Dampf übergegangen ist. Man kann auch die Kompressionsperiode dahin untersuchen, doch geht diese Erweiterung des graphischen Verfahrens über den Rahmen dieses Buches hinaus. Bezüglich dieser Untersuchung und der Anwendung der Diagramme auf Mehrfachexpansionsmaschinen sei auf die Abhandlungen von Boulvin und den Aufsatz von Schröter und Koob verwiesen.

§ 31. Mischung von Luft und Wasserdampf.

Sättigung der Luft mit Wasserdampf. Dampftabelle. Relative Feuchtigkeit und Taupunkt. Das Daniellsche Hygrometer. Das Augustsche Psychrometer. Trocknungsprozesse. Zustandsänderungen feuchter Luft. Mischungen von Luft, gesättigtem Dampf und Wasser bzw. Eis.

Da die Atmosphäre dauernd mit grofsen Wasserflächen an der Erdoberfläche in Berührung steht, aus denen infolge der Wärmezufuhr durch die Sonne sich Dampf entwickelt, so wird die Luft stets solchen und zwar in wechselnder Menge enthalten. Der Druck des Wasserdampfes addiert sich einfach zu demjenigen der trockenen Luft nach dem Daltonschen Gesetze (siehe § 2), wenn wir, was praktisch immer zulässig ist, beide Körper als vollkommene Gase ansehen dürfen. Denken wir uns nun ein bestimmtes Volumen, z. B 1 cbm abgegrenzt, so kann dasselbe bei der Temperatur τ^0 neben einem vorgelegten Luftgewicht sehr verschiedene Dampfmengen enthalten, solange der Dampf überhitzt bleibt. Stimmt dagegen das Dampfgewicht

gerade mit demjenigen des gesättigten Dampfes für die vorgelegte Temperatur überein, so ist es nicht mehr möglich, ohne Temperaturerhöhung den Dampfgehalt des gegebenen Luftvolumens zu erhöhen. In diesem Falle des maximalen Dampfgehaltes bezeichnet man die Luft als mit Dampf bzw. mit Feuchtigkeit gesättigt. Da weiterhin jeder Sättigungstemperatur auch ein bestimmter Dampfdruck entspricht, so kann man diesen sowohl wie auch die Sättigungsmenge der Wasserdampftabelle entnehmen. Zweckmäfsiger ist es allerdings für die in Frage stehenden niederen Temperaturen besondere Messungen zu Hilfe zu nehmen, welche von Regnault u. a. mit grofser Sorgfalt angestellt wurden. Die nachstehende Tabelle enthält in Intervallen von 2° die Dampfspannungen und den Dampfgehalt von 1 cbm im Zustande der Sättigung, wobei es gleichgültig ist, ob aufserdem in diesem Raume Luft oder ein anderes zu Wasserdampf chemisch neutrales Gas enthalten ist.

Tabelle XXIV.

Temperatur °C	Spannung mm Hg	Dampfgehalt g	Temperatur °C	Spannung mm Hg	Dampfgehalt g
— 20	0,95	1,13	+ 20	17,36	17,34
— 18	1,12	1,34	+ 18	15,33	15,24
— 16	1,33	1,55	+ 16	13,51	13,53
— 14	1,56	1,70	+ 14	11,88	11,56
— 12	1,84	2,10	+ 12	10,43	10,60
— 10	2,15	2,40	+ 10	9,14	9,36
— 8	2,51	2,78	+ 8	7,99	8,24
— 6	2,93	3,21	+ 6	6,97	7,25
— 4	3,40	3,70	+ 4	6,07	6,36
— 2	3,94	4,25	+ 2	5,27	5,57
— 0	4,57	4,87	+ 0	4,57	4,87

Ist der Dampf in der Luft überhitzt, so ist sowohl seine Menge pro cbm als auch seine Spannung kleiner als die der Sättigungstemperatur entsprechenden Tabellenwerte. In der Meteorologie und der Technik pflegt man alsdann nicht die absolute Zahl anzugeben, sondern einen Bruchteil der Sättigungsmenge, welchen man als relative Feuchtigkeit der Luft bezeichnet.

Zur Ermittelung derselben bedient man sich vorwiegend zweier Methoden. Die erstere besteht in der Abkühlung der Luft bei konstantem Druck bis zu ihrer Sättigungstemperatur, die man durch den Eintritt von Niederschlägen aus der Luft an Metalloberflächen sehr genau bestimmen kann. War die ursprüngliche absolute Temperatur T_1, die Sättigungstemperatur, der sog. Taupunkt, T_2, so entsprechen denselben die beiden Volumina V_1 und V_2, welche nach dem Gasgesetz miteinander in der Beziehung

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

stehen. Aus der Dampftabelle folgt nun sofort der Dampfgehalt für den Sättigungszustand pro Volumeneinheit, also $G : V_2$, so dafs man für den ursprünglichen Zustand auch hat

$$\frac{G}{V_1} = \frac{G}{V_2}\frac{V_2}{V_1} = \frac{G}{V_2}\frac{T_2}{T_1} \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

Da man nun auch aus der Dampftabelle den Sättigungsgehalt der Luft für $T_1{}^0$ kennt, den wir mit $G' : V_1$ bezeichnen wollen, so folgt für die relative Feuchtigkeit ε

$$\varepsilon = \frac{G}{G'} = \frac{G}{V_1} : \frac{G'}{V_1} \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

Das hier geschilderte Verfahren der Feuchtigkeitsmessung wird praktisch durch das Daniellsche Hygrometer verwirklicht, in welchem Äther in einer teilweise vergoldeten Glaskugel verdunstet, auf der sich der Wasserdampf der umgebenden Luft niederschlägt. Eine Messung der Volumina V_1 und V_2 ist offenbar hierbei ganz unnötig, dagegen besteht eine gewisse Unsicherheit in der Bestimmung des Taupunkts, der nicht mit der beobachteten Verdampfungstemperatur des Äthers zusammenzufallen braucht.

Hat beispielsweise die Luft die Temperatur von $+18^0$, also $T_1 = 291^0$, und liegt der Taupunkt bei $+8^0$, oder $T_2 = 286^0$, so ist zunächst nach unserer Tabelle $G : V_2 = 8{,}24$ g/cbm und $G' : V_1 = 15{,}24$ g/cbm. Anderseits folgt aber auch

$$\frac{G}{V_1} = \frac{G}{V_2}\frac{T_2}{T_1} = 8{,}24\,\frac{281}{291} = 7{,}95 \text{ g/cbm}$$

und demnach für die relative Feuchtigkeit

$$\varepsilon = \frac{7{,}95}{15{,}24} = 0{,}52$$

Gebräuchlicher ist die zweite Methode, welche in der Sättigung der Luft mit Wasserdampf bei konstantem Drucke, aber veränderlicher Temperatur besteht. Zu diesem Zwecke werden nach dem Vorschlage von August (1824) zwei Thermometer nebeneinander auf einem Gestell montiert, von denen die Kugel des einen durch ein in Wasser getauchtes Musselinläppchen feucht gehalten wird. Die ganze Messung an diesem sog. Psychrometer besteht nur in der Ablesung der Temperaturen des trockenen und feuchten Thermometers, welche wir absolut mit T_1 und T_2 bezeichnen wollen. Aus der Differenz derselben ergibt sich weiterhin der Dampfgehalt der Luft durch folgende Überlegung: Die Luftmenge G_0, welche mit $T_1{}^0$ und dem Dampfgehalte G_1 an das feuchte Thermometer gelangt, wird dort zunächst auf $T_2{}^0$ abgekühlt, die hierbei frei werdende Wärme $G_0\, c_p\, (T_1 - T_2)$ also zur Dampfbildung verwendet, wodurch sie sich für diese Temperatur sättigt. Bedeutet G_2 die Sättigungsmenge, so sind $G_2 - G_1$ bei $T_2{}^0$ verdampft worden, wozu mit der Verdampfungswärme r_2, $(G_2 - G_1)\, r_2$ WE aufzuwenden waren, und wir haben, wenn diese lediglich der zu sättigenden Luftmenge G_0 entstammt,

$$(G_2 - G_1)\, r_2 = G_0\, c_p\, (T_1 - T_2).$$

In Wirklichkeit wird allerdings noch durch Einstrahlung eine der Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$ ebenfalls proportionale Wärmemenge rechts hinzutreten, der wir durch einen Koeffizienten $\eta > 1$ gerecht werden. Damit lautet unsere Gleichung

$$(G_2 - G_1)\, r_2 = G_0\, c_p\, \eta\, (T_1 - T_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4$$

Dividieren wir beiderseits durch das Volumen V_1 des Luftgewichts G_0, welches bei $T_2{}^0$ sich auf V_2 vermindert hat, so folgt auch mit (1)

$$\frac{G_2}{V_2}\,\frac{T_2}{T_1} - \frac{G_1}{V_1} = \frac{G_0}{V_1}\,\eta\,\frac{c_p}{r_2}\,(T_1 - T_2) \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Hierin kennen wir nun $G_2 : V_2$ aus der obigen Dampftabelle für die Sättigungstemperatur T_2, außerdem aber auch für die Temperatur T_1 die Luftmenge pro Volumeinheit $G_0 : V_1$, wobei auf den Dampfgehalt dessen Geringfügigkeit wegen nicht Rücksicht zu nehmen ist, und schließlich die Größen $c_p = 0{,}2375$ und r_2, während die Temperaturen direkt abgelesen werden. Ist dann noch der Erfahrungskoeffizient η gegeben, so folgt aus (5) direkt der ursprüngliche Dampfgehalt pro Volumeinheit $G_1 : V_1$.

In der Praxis verfährt man gewöhnlich so, dafs man auf der linken Seite von (5) den Unterschied der Temperaturen vernachlässigt und aufserdem für $G_0 : V_1$ sowie r_2 die Mittelwerte einführt, wodurch sich die Formel mit der Konstanten $\frac{G_0}{V_1}\eta\frac{c_p}{r_2} = C$ auf

$$\frac{G_2}{V_2} - C(T_1 - T_2) = \frac{G_1}{V_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5a)$$

reduziert.

Für 10° C oder $T_1 = 283°$ ist z. B. $G_0 : V_1 = 1{,}25$ kg/cbm $r_2 \sim 600$ WE, so folgt mit $c_p = 0{,}2375$

$$C = \eta \frac{1{,}25 \cdot 0{,}2375}{600} = 0{,}000495\,\eta$$

oder, wenn die Feuchtigkeitsgehalte in g/cbm angegeben werden, $C = 0{,}495\,\eta$. Gewöhnlich wählt man η so, dafs $C = 0{,}65$ wird, solange T_2 über den Gefrierpunkt des Wassers liegt und setzt für tiefere Temperaturen, für welche zu r_2 noch die Schmelzwärme $s = 80$ WE hinzutritt, $C = 0{,}56$. Jedenfalls erkennt man hieraus, dafs das ganze Verfahren nur eine geringe Genauigkeit besitzt, die sich natürlich auch auf die damit berechneten Psychrometertabellen, von denen diejenige von Jellinek (1876) die verbreitetste ist, erstreckt. Die vielfach gebräuchlichen Haarhygrometer sind allerdings noch weniger zuverlässig, während alle auf Wägung des einem bestimmten Luftvolumen durch Absorption entzogenen Wasserdampfes herrührenden Vorrichtungen für die technische und meteorologische Praxis zu umständlich erscheinen.

In der Technik sind es hauptsächlich die Trocknungsprozesse, mittels Luft, welche die Kenntnis des Dampfgehalts derselben bedingen. Alsdann bietet es keine Schwierigkeit mehr, die Aufnahmefähigkeit dieser Luft für Dampf bis zur Sättigung bei beliebigen Temperaturen unter konstantem Drucke zu berechnen. Gewöhnlich entzieht man der Luft, nachdem sie sich an dem sog. Trockengut mit Dampf gesättigt hat, einen grofsen Teil ihres Wassergehaltes durch Abkühlung und sendet sie dann, wenn das Trockengut, z. B. Pflanzenstoffe eine Erwärmung verträgt, mit höherer Temperatur wieder zurück, wobei man sich des Gegenstromprinzips zur Vermeidung von Wärmeverlusten bedient. In Kühlanlagen dagegen überläfst man es der zirkulierenden Luft, sich an dem Trockengut, z. B. Fleisch selbst zu erwärmen und dabei mit Wasserdampf sich anzureichern, welcher an der Oberfläche des Fleisches sich bildet, wodurch eine trockene Schicht als Schutz gegen die sonst eintretende Zersetzung entsteht.

Handelt es sich um beliebige Zustandsänderungen eines Gemisches von Luft und überhitztem Dampf, so hat man, wenn der Partialdruck der ersteren mit p', derjenige des Dampfes mit p'', die beiden Gaskonstanten mit R' und R'' und die gleichzeitig im Volumen V bei der Temperatur T enthaltenen Mengen mit G' und G'' bezeichnet werden, nach dem Daltonschen Gesetz (§ 2)

$$p' V = G' R' T, \quad p'' V = G'' R'' T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6),$$

und daraus mit dem Gesamtdrucke $p' + p'' = p$

$$p V = (G' R' + G'' R'') T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Die Gaskonstante R des Gemisches ist demnach, da $G' + G''$ die Gesamtmasse bedeutet, wegen $p V = (G' + G'') R T$

$$R = \frac{G' R' + G'' R''}{G' + G''} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Denkt man sich zunächst beide Bestandteile getrennt bei konstanten Partialdrucken auf dieselbe Temperatur erwärmt, und dann etwa durch Wegnahme einer Zwischenwand ohne äufsere Arbeitsleistung vereinigt, so wird hierbei nach den für Gase gültigen Gesetzen keine weitere Temperaturänderung eintreten. Bezeichnen wir also die beiden spezifischen Wärmen bei konstantem Drucke mit c_p' und c_p'', so ergibt sich für die gesamte Wärmezufuhr

$$Q_p = (G' c_p' + G'' c_p'') \, (T - T_0),$$

mithin die entsprechende spezifische Wärme des Gemisches

$$c_p = \frac{G' c_p' + G'' c_p''}{G' + G''} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Da nun weiterhin die Gl. $AR = c_p - c_v$ sowohl für die Einzelbestandteile als auch für das Gemisch gilt, solange wir nach Voraussetzung für den Dampf das Gasgesetz zugrunde legen dürfen, so folgt auch

$$c_v = \frac{G' c_v' + G'' c_v''}{G' + G''} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10),$$

und damit schliefslich für den Exponenten $\varkappa$ der Adiabate aus den Einzelexponenten

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{G' c_p' + G'' c_p''}{G' c_v' + G'' c_v''} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

In diesen Formeln haben wir zu setzen

für Luft: $R' = 29{,}3$, $c_p' = 0{,}2375$, $c_v' = 0{,}1685$, $\varkappa' = 1{,}41$

» Dampf: $R'' = 46{,}7$, $c_p'' = 0{,}480$, $c_v'' = 0{,}370$, $\varkappa'' = 1{,}33$

und zu beachten, dafs die Gleichungen ihre Gültigkeit verlieren, wenn die Temperatur unter dem durch die Dampftabelle gegebenen Taupunkt der Mischung fällt. Läfst man z. B. das Gemisch adiabatisch expandieren, so ist bei einem Anfangszustand V_1 T_1, dem nach Gl. (7) bei vorgelegten G' und G'' ein Druck p_1 entspricht

$$\left(\frac{V}{V_1}\right)^{\varkappa-1} = \frac{T_1}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Hieraus berechnet sich bei gegebener Endtemperatur T das Volumen V oder umgekehrt, und man hat nur zu beachten, dafs diese Endtemperatur höher bleibt als der durch das Verhältnis $G'' : V$ bestimmte Taupunkt, wobei der schliefsliche Gesamtdruck ganz gleichgültig ist.

Es sei beispielsweise in $V_1 = 1$ cbm bei $+20°$, also $T_1 = 293°$ anfänglich $G' = 1{,}2$ kg Luft und $G'' = 0{,}01$ kg (oder 10 g) Wasserdampf enthalten, der mithin, wie aus der Tabelle im Eingang dieses Paragraphen hervorgeht, überhitzt sein mufs. Nach Gl. (7) folgt hieraus für den Gesamtdruck

$$p_1 = (1{,}2 \cdot 29{,}3 + 0{,}01 \cdot 46{,}7)\, 293 = 10\,437 \text{ kg/qm}.$$

Der Exponent der Adiabate ergibt sich weiterhin zu

$$\varkappa = \frac{1{,}2 \cdot 0{,}2375 + 0{,}01 \cdot 0{,}48}{1{,}2 \cdot 0{,}1685 + 0{,}01 \cdot 0{,}370} = 1{,}407.$$

Lassen wir die Luft jetzt expandieren, bis die Temperatur auf $+10°$, also $T = 283°$ gesunken ist, so wird das Endvolumen

$$V = V_1 \left(\frac{293}{283}\right)^{0{,}407} = 1{,}09 \text{ cbm}$$

mit einem relativen Dampfgehalt von

$$\frac{G''}{V} = \frac{0{,}01}{1{,}09} = 0{,}00917 \text{ kg/cbm oder } 9{,}17 \text{ g/cbm}.$$

Da nun nach unserer Tabelle bei $+10°$ die Sättigungsmenge 9,36 g/cbm beträgt, so wird der Dampf unseres Gemisches am Ende zwar noch überhitzt, aber sehr nahe an seinem Sättigungszustande sein, da der Taupunkt nur noch wenig unter 10° liegt.

Sinkt die Temperatur des Gemisches unter den Taupunkt, so wird ein Teil des Dampfes sich niederschlagen, so dafs wir

es nunmehr mit einer Mischung von Luft mit nassem Dampf bzw. von Luft, gesättigtem Dampf und Wasser zu tun haben. Würde das Wasser sich sofort zu einer kompakten Masse mit geringer Oberfläche vereinigen, so wäre, wie schon früher bemerkt, eine Wechselwirkung desselben mit dem dampfförmigen Reste und der Luft nahezu ausgeschlossen; in Wirklichkeit erfolgt aber der Niederschlag, wenigstens im Anfang, durch Bildung feiner isolierter Tropfen an allen Stellen des Gemisches, welche als Nebel in der Luft schweben und mit ihr in dieser Form in Wärmegleichgewicht stehen.

Für die in dem Volumen V enthaltene Luftmenge G' gilt nun, wie oben, die Gleichung

$$p' V = G' R' T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13),$$

für den nassen Dampf dagegen, unter $v'' - v'$ die Differenz des spezifischen Dampf- und des Flüssigkeitsvolumens verstanden, bei der spezifischen Dampfmenge x

$$V = G'' \left\{ (v'' - v')\, x + v' \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14),$$

während der durch die Temperatur T gegebene Partialdruck des Dampfes p'' sein möge. Wegen der Kleinheit des spezifischen Flüssigkeitsvolumens v' gegenüber dem für alle praktischen Fälle sehr grofse Dampfvolumen v'' ist es fast immer zulässig, für (14) angenähert

$$V = G'' v'' x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14a)$$

zu setzen. Für technische Zwecke darf man überdies von dem stets nur kleinen Partialdruck p'' des Waserdampfes gegenüber demjenigen p' der Luft meist gänzlich absehen, wodurch sich die Berechnung der äufseren Arbeit bei einer beliebigen Zustandsänderung erheblich vereinfacht.

Die bei einer beliebigen elementaren Zustandsänderung dem Gemische zuzuführende Wärme dQ zerfällt naturgemäfs in zwei Teile: der auf die Luft G' entfallende Betrag ergibt sich zu

$$dQ' = G' \,(c_v'' \, dT + A p \, dv) = G' c_v \, dT + A p \, dV,$$

oder wegen (13) sowie mit $AR = c_p - c_v$

$$dQ' = G' \left(c_p' \, dT - AR' \, T \frac{dp'}{p'} \right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Anderseits erfordert der nasse Dampf die Wärmezufuhr

$$dQ'' = G''\left\{dq + Td\left(\frac{xr}{T}\right)\right\} \quad . \; . \; . \; . \quad (16),$$

worin $dq = c\,dT$ den Zuwachs der Flüssigkeitswärme bedeutet. Aus (15) und (16) folgt sodann für die gesamte Wärmezufuhr

$$dQ = G'\left(c_p'dT - AR'T\frac{dp'}{p'}\right) + G''\left\{c\,dT + Td\left(\frac{xr}{T}\right)\right\} \quad . \quad (17)$$

Dazu tritt noch die aus (13) und (14a) durch Elimination von V hervorgehende Gleichung

$$p'x = \frac{G'}{G''}\,\frac{T'}{v''}\,R' \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (18),$$

durch die man eine der drei Veränderlichen p', x oder T aus (17) entfernen kann, während v'', r und der Partialdruck p'' des Dampfes durch die Temperatur T gegeben sind. Da nun weiterhin die Änderung der Energie des ganzen Systems durch

$$A\,dU = G'c_v'dT + G''\left\{dq + d\,(x\varrho)\right\} \quad . \; . \quad (19)$$

gegeben ist, worin ϱ wie früher die innere latente Wärme bedeutet, so ergibt sich schliesslich die äussere Arbeit dL bei der in Frage stehenden Zustandsänderung nach dem ersten Hauptsatze aus der Gleichung

$$A\,dL = dQ - A\,dU \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (20)$$

Die Integration der Gl. (17) ist selbstverständlich, da sie links auch nach Elimination einer Variabelen noch deren zwei enthält, nur möglich unter Zuhilfenahme besonderer Bedingungen, also z. B. der Vorschrift eines bestimmten Verlaufes der Zustandsänderung selbst.

Für die Isotherme ergibt sich so aus (17) durch Integration

$$Q = G''r\,(x - x_1) - AR'TG'\lg n\,\frac{p'}{p_1'},$$

oder auch wegen (18)

$$Q = G'R'\frac{T}{v''}\,r\left(\frac{1}{p'} - \frac{1}{p_1'}\right) - AR'TG'\lg n\,\frac{p'}{p_1'} \quad . \quad (18a)$$

Die Änderung des Energieinhaltes ergibt sich aus (19) mit $dq = 0$ und $\varrho =$ Konst. zu

$$A\,(U - U_1) = G''\varrho\,(x - x_1)$$

oder auch wegen (18)

$$A(U - U_1) = G' R' T \frac{\varrho}{v''}\left(\frac{1}{p'} - \frac{1}{p_1'}\right) \quad . \quad . \quad . \quad (19\text{a})$$

Die äufsere Arbeit folgt nunmehr durch Subtraktion von (18a) und (19a) mit Rücksicht auf die Annäherungsformel $r - \varrho = A p'' v''$ zu

$$L = G' R' T \left\{p''\left(\frac{1}{p'} - \frac{1}{p_1'}\right) - \operatorname{lgn}\frac{p'}{p_1'}\right\} \quad . \quad . \quad (20\text{a}),$$

worin man, wie schon oben bemerkt, das mit dem kleinen Partialdruck p'' behaftete Glied in der Klammer meist vernachlässigen kann.

Es seien z. B. in $V_1 = 1$ cbm $G' = 1{,}2$ kg Luft bei 20°, also $T = 293°$ vorhanden und gerade mit Wasserdampf gesättigt, so zwar, dafs $G'' = 0{,}0173$ g bzw. $v'' = 57{,}86$ kg/cbm und der Partialdruck $p'' = 17{,}36$ mm Hg oder 240 kg/qm beträgt. Der Partialdruck der Luft ist alsdann

$$p_1' = \frac{G' R' T}{V_1} = 1{,}2 \cdot 29{,}3 \cdot 293 = 10\,302 \text{ kg/qm}$$

und der anfängliche Gesamtdruck des Gemisches

$$p_1 = p_1' + p'' = 10\,541 \text{ kg/qm entspr. } 770 \text{ mm Hg.}$$

Dasselbe werde nunmehr isotherm comprimiert, bis der Partialdruck der Luft auf $p' = 50\,000$ kg/qm, der Gesamtdruck also auf $p = p' + p''$ 50 240 kg/qm gestiegen ist. Mit den der Wasserdampftabelle für + 20° entsprechenden Werten

$$r = 599{,}55 \text{ WE und } \varrho = 560{,}4 \text{ WE}$$

ergeben die Formeln (18a—20a)

$$Q = 10\,302\,\frac{599{,}55}{57{,}86}\left(\frac{1}{50\,000} - \frac{1}{10\,302}\right) - \frac{10\,302}{424}\operatorname{lgn}\frac{50\,000}{10\,302}$$

oder

$$Q = -8{,}40 - 38{,}37 = -46{,}77 \text{ WE}$$

$$A\,U = 10\,302\,\frac{560{,}4}{57{,}86}\left(\frac{1}{50\,000} - \frac{1}{10\,302}\right) = -7{,}83 \text{ WE}$$

und folglich

$$A\,L = -38{,}94 \text{ WE.}$$

Hätte man in (20a) das mit p'' behaftete Glied vernachlässigt, so würde sich $A\,L = -38{,}37$ ergeben haben, so dafs also auf die Kompressionsarbeit der Wasserdampfgehalt der Luft nur einen verschwindenden Einflufs besitzt. Infolge der Volumabnahme sinkt

naturgemäfs auch der absolute Dampfgehalt der Luft bei der Kompression, d. h. es wird Wasser ausgeschieden, dessen latente Wärme für unseren Fall im Betrage von 8,4 WE mit der Kompressionswärme der Luft von 38,37 WE abzuführen ist.

Findet die Zustandsänderung des Gemisches adiabatisch statt, so folgt aus Gl. (17) mit $dQ = 0$

$$G'\left(c_p' \frac{dT}{T} - AR' \frac{dp'}{p'}\right) + G''\left\{c\frac{dT}{T} + d\left(\frac{xr}{T}\right)\right\} = 0.$$

oder integriert

$$G'\left(c_p' \lg n \frac{T}{T_1} - AR' \lg n \frac{p'}{p_1'}\right) + G''\left(c \lg n \frac{T}{T_1} + \frac{xr}{T} - \frac{x_1 r_1}{T_1}\right) = 0.$$

Eliminiert man noch die Gröfse x mit Hilfe von (18), so folgt

$$(G' c_p' + G'' c) \lg n \frac{T}{T_1} - AR' G' \lg n \frac{p'}{p_1'} + G'R'\left(\frac{r}{v''p'} - \frac{r_1}{v_1'' p_1'}\right) = 0 \quad (17\text{a}),$$

eine zuerst von Hertz (1884) abgeleitete Gleichung, welche nur durch Probieren für eine vorgelegte Endtemperatur T bei gegebenem Anfangszustand nach p' oder umgekehrt gelöst werden kann. Für die äufsere Arbeit folgt weiter aus (19) und (20)

$$AL = -A(U - U_1) = -(G'c_v' + G''c)(T - T_1) - G''(x\varrho - x_1\varrho_1)$$

oder nach Elimination von x und x_1

$$AL = -(G'c_v' + G''c)(T - T_1) - G'R'\left(\frac{T\varrho}{v''p'} - \frac{T_1\varrho_1}{v_1''p_1'}\right) \quad (20\text{b}).$$

Bei der Verwendung aller Formeln für das Verhalten des Gemisches von Luft und nassem Dampf darf man den Umstand nicht aus den Augen verlieren, dafs dieselben unbedingt Wärmegleichgewicht zwischen Luft, Dampf und Wasser voraussetzen. Dies ist aber nur möglich, wenn das Wasser in Nebelform homogen in der Gesamtmasse verteilt ist, womit gleichzeitig die gelegentlich hervortretende Annahme gröfserer Werte von G'' in der Volumeinheit hinfällig wird, da das in kompakten Massen vorhandene Wasser vermöge seiner geringen Oberfläche sich thermisch nur sehr schwach an der Zustandsänderung beteiligt.

Übrigens hat A. Ritter darauf aufmerksam gemacht, dafs man die adiabatische Zustandsänderung der feuchten Luft analog derjenigen trockener Luft auch durch die Gleichung

$$\mu \frac{dT}{T} = \frac{dp'}{p'} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (21)$$

darstellen kann, wenn für den in Wirklichkeit veränderlichen Faktor μ ein Mittelwert eingesetzt wird. Um denselben zu berechnen, schreiben wir die Differentialgleichung von (17b)

$$\frac{G' c_p' + G'' c}{A R' G'} \frac{d T}{T} + \frac{1}{A} d\left(\frac{r}{v'' p'}\right) = \frac{dp'}{p'},$$

oder wegen (21)

$$\frac{G' c_p' + G'' c}{A R' G'} + \frac{T}{A} \frac{d}{d T}\left(\frac{r}{v'' p'}\right) = \mu.$$

Nun ist aber

$$\frac{d}{d T}\left(\frac{r}{v'' p'}\right) = \frac{1}{p'} \frac{d}{d T}\left(\frac{r}{v''}\right) - \frac{r}{v'' p'^2} \frac{d p'}{d T} = \frac{1}{p'} \frac{d}{d T}\left(\frac{r}{v''}\right) - \frac{r}{v'' p' T} \mu,$$

mithin

$$\frac{G' c_p' + G'' c}{A R' G'} + \frac{T}{A p'} \frac{d}{d T}\left(\frac{r}{v''}\right) = \left(1 + \frac{r}{A v'' p'}\right) \mu \quad . \quad (22)$$

Zur bequemen Benutzung dieser Formel haben wir die nachstehende Zusammenstellung aus der Dampftabelle berechnet:

Es ist für	0°	10°	20°	30°	40°	50°
$\frac{r}{A v''} =$	1260	2395	4330	7510	12330	20200
$\frac{T}{A} \frac{d}{d T}\left(\frac{r}{v''}\right) =$	24300	43200	74400	122000	199000	296000.

Den Druck p' in (22) wählt man dabei zweckmäſsig so, daſs das Verhältnis der Mitteltemperatur T zu anfänglichen T_1 gleich demjenigen der endlichen Temperatur T_1 zur mittleren T ist. Aus den Formeln

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{p'}{p_1'}\right)^{\frac{1}{\mu}} \text{ und } \frac{T_2}{T} = \left(\frac{p_2'}{p'}\right)^{\frac{1}{\mu}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21\text{a})$$

folgt dann sofort $p' = \sqrt{p_1' p_2'}$.

Hat man z. B. in 1 cbm eine Luftmenge von $G' = 1{,}2$ kg mit $G'' = 0{,}05$ kg Wasser und Dampfgehalt, welche vom atmosphärischen Drucke $p_1' = 10300$ kg/qm auf $p_2' = 50000$ kg/qm adiabatisch verdichtet werden soll, so ist der mittlere Druck $p' = \sqrt{10300 \cdot 50000} = 22700$ kg/qm. Bei demselben habe das Gemisch eine Temperatur von $+ 40°$, alsdann ergibt sich aus Gl. (22) mit der obigen Zusammenstellung

$$\frac{1{,}2 \cdot 0{,}2375 + 0{,}05 \cdot 1}{29{,}3 \cdot 1{,}2} \cdot 424 + \frac{199000}{22700} = \left(1 + \frac{12330}{22700}\right) \cdot \mu$$

oder $\mu = 8{,}3$, während für trockene Luft der entsprechende Wert $\frac{\varkappa}{\varkappa - 1} = 3{,}44$ ist. Aus (21 a) folgen dann weiter die absoluten Anfangs- und Endtemperaturen

$$T_1 = 285^0, \qquad T_2 = 344^0,$$

d. h. die nasse Luft wurde mit $+12^0$ angesaugt nach der Verdichtung auf 5 kg/qcm eine Temperatur von $+71^0$ erreichen, während sie unter sonst gleichen Verhältnissen ohne jeden Dampf- und Wassergehalt sich auf $+178^0$ erhitzen würde. Berechnet man aus (13) das Volumen am Schlusse der Kompression, so findet sich

$$V_2 = \frac{1{,}2 \cdot 29{,}3 \cdot 344}{50000} = 0{,}242 \text{ cbm.}$$

Da nun bei 71^0 das spez. Dampfvolumen $v'' = 4{,}86$ beträgt, so ist der Sättigungsgehalt $1 : 4{,}86 = 0{,}206$ kg/cbm oder total $0{,}242 \cdot 0{,}206 = 0{,}05$ kg. Das ist aber genau die im Gemisch vorhandene Dampf- und Wassermenge G'', woraus sich ergibt, dafs mit derselben die Luft am Ende der Kompression gerade gesättigt wurde, bzw. dafs während der Kompression eine kräftige Verdampfung stattgefunden hat.

Schliefslich sei noch darauf hingewiesen, dafs die vorstehend entwickelten Formeln sofort auch auf eine Mischung von Luft mit Wasserdampf und Eis, welches in Form von Schneeflocken fein verteilt sein mufs, anwendbar bleiben. Man hat alsdann nur die spezifische Wärme des Wassers $c = 1$ durch diejenige des Eises $c_0 = 0{,}5$ zu ersetzen und zur äufseren bzw. inneren latenten Wärme r_1 bzw. ϱ die Schmelzwärme $s = 80$ WE hinzuzufügen.

Ist neben dem Eise noch Wasser in der Luft vorhanden, so mufs unter der Voraussetzung des Wärmegleichgewichts die Temperatur der Gesamtmasse 0^0 sein, d. h. es sind bei dieser Temperatur nur noch isotherme Zustandsänderungen möglich. Die einem solchen Gemisch aus G' kg Luft und G'' kg Dampf, Wasser und Eis zugeführte Wärme setzt sich zusammen aus der Wärme für die isothermische Zustandsänderung der Luft, siehe Gl. (15)

$$dQ' = -A\,G'\,R'\,T\,\frac{dp'}{p'},$$

und beim Vorhandensein einer spezifischen Dampfmenge x und einer Eismenge y der Wärme zur Vermehrung beider, wobei die Schmelzwärme s frei wird

$$dQ'' = G''\,(r\,dx - s\,dy).$$

Für die gesamte Wärmezufuhr ergibt sich somit die sofort integrable Gleichung

$$dQ = -A G' R' T \frac{dp'}{p'} + G'' (r\,dx - s\,dy) \quad . \quad . \quad (23),$$

in der man noch statt des Partialdruckes p' der Luft das Volumen einführen bzw. die spezifische Dampfmenge x durch Gl. (18) eliminieren kann. Für die Adiabate (welche hier mit der Isotherme übereinstimmt) ergibt sich alsdann

$$G'' s (y - y_1) = G' R' T \left\{ \frac{r}{v''} \left(\frac{1}{p'} - \frac{1}{p_1'} \right) - A \lg n \frac{p'}{p_1'} \right\} \text{ (23a).}$$

Dieser Gleichung bedient man sich in der Meteorologie, um bei bekanntem Wassergehalt G'' aus den Drucken p' und p_1' die Dicke der Übergangsschicht zwischen Regen- und Schneewolken zu bestimmen, von denen für die ersteren $y_1 = 0$, für die letzteren dagegen $y = 1 - x$ sein mufs. Unterhalb dieser Schicht gelten wieder die Formeln (17b) und (20b), wenn wir, wie schon in § 8, uns die Atmosphäre im indifferenten Gleichgewichte befindlich denken, oberhalb derselben aber die hieraus durch Hinzufügung von s zu r bzw. ϱ und Ersatz von c durch c_0 hervorgehenden Formeln. Bezüglich der näheren Durchführung dieser Untersuchungen, denen wegen der Wahl von G'' eine gewisse Willkür anhaftet, mufs auf die Schriften über Meteorologie verwiesen werden.

Kapitel V.

Chemische Zustandsänderungen (Thermochemie).

§ 32. Die Wärmetönung bei chemischen Reaktionen.

Die Wärmetönung einer Reaktion. Verbrennung der Kohle. Kalorimeter von Junkers. Der Heizwert. Exotherme und endotherme Reaktionen. Lösungen, Kältemischungen. Absorption von Ammoniak in Wasser. Der Sättigungsgrad. Verdünnte Lösungen. Die Konzentration. Relative Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung.

Schon in § 2 lernten wir chemische Reaktionen, insbesondere die Verbrennungsvorgänge als eine Hauptquelle der Wärme kennen, welche wir im übrigen bei unseren weiteren Entwicklungen als von aufsen dem arbeitenden Körper zugeführt bzw. diesem entzogen betrachteten. Solange wir nur die Zustandsänderungen eines solchen Körpers im Auge hatten, brauchten wir uns um die Herkunft der von aufsen stammenden bzw. um das weitere Schicksal der nach dort abgeleiteten Wärme nicht weiter zu kümmern. Ganz anders liegt der Fall dagegen, wenn im arbeitenden Körper selbst während des zu untersuchenden Prozesses chemische Reaktionen stattfinden, wofür die in der Neuzeit an Bedeutung rasch zunehmenden Gasmaschinen ein treffendes Beispiel bilden. Hier ist die chemische Reaktion die eigentliche Energiequelle und es entsteht die Aufgabe, den ganzen Vorgang so zu leiten, dafs von dieser Energie ein möglichst grofser Teil in nutzbare Form, d. h. in mechanische Arbeit übergeführt wird.

Eine chemische Reaktion kann aber nur eintreten, wenn wenigstens zwei chemisch verwandte Körper miteinander in Berührung gelangen. Diese Berührung wird augenscheinlich im Falle der Mischung beider Körper am intensivsten sein, welche wiederum nur für Gase und Flüssigkeiten vollkommen durchführbar ist. Bei festem Körper hilft man sich durch möglichst feine Zerteilung, d. h. durch Herstellen von Pulvern, wenn man sich nicht mit der langsam verlaufenden chemischen Reaktion an ihrer Oberfläche begnügen will. Im Gegensatze zu den Aggregatzustandsänderungen, bei denen wir es immer mit der Zusammenballung (Polymerisation) oder dem Zerfall (Disgregation) von Molekülen einer und derselben Art zu tun haben, verlaufen die chemischen Reaktionen viel verwickelter, da bei ihnen fast immer der Verbindung von Molekülen verschiedener Art ein Zerfall von solchen der Bestandteile vorausgeht. So mufs bei der Bildung von Wasserdampf aus Sauerstoff und Wasserstoff nach der Gleichung

$$2 H_2 + O_2 = H_2 O$$

mindestens das Sauerstoffmolekül O_2 vor der Verbindung mit H_2 zersprengt werden. Die bei diesem Vorgange in Form von Wärme und Arbeit frei werdende, sehr erhebliche Energie erscheint mithin als Differenz der Bildungsenergie der Moleküle der Verbindung und der Trennungsenergie der Moleküle der Bestandteile. Bezeichnen wir den in Arbeitseinheiten gemessenen Energieinhalt des einen Bestandteils vom Gewichte G' mit U' (pro Gewichtseinheit), den des zweiten G'' mit U'' und die Energie der Verbindung $G' + G''$ mit U, so mufs, wenn Q die frei werdende Wärme und L die gewonnene Arbeit bedeutet,

$$A\,(G'\,U' + G''\,U'') - A\,(G' + G'')\,U = Q + A\,L \quad . \quad . \quad (1)$$

sein. Sind mehr als zwei Bestandteile, sog. Komponenten vorhanden, denen dann auch allgemein mehrere gleichzeitig entstehende Verbindungen entsprechen, für die wir die Buchstaben G_1', U_1', G_1'', U_1'' usw. gebrauchen wollen, so dürfen wir an Stelle von (1) auch schreiben

$$A \Sigma G\,U - A \Sigma G_1\,U_1 = Q + A\,L \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1\,a),$$

wozu noch wegen der Unzerstörbarkeit der Materie die Gleichung

$$\Sigma G = \Sigma G_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

tritt. Den auf der rechten Seite von (1) bzw. (1a) stehenden Energiebetrag bezeichnet man nun als die **Wärmetönung der Reaktion, welche somit durch den Energieinhalt des Systems im Anfangs- und Endzustande unabhängig von allen Zwischenstadien vollkommen bestimmt ist.**

Dieser von Hess im Jahre 1840 entdeckte Satz dient vor allem zur indirekten Bestimmung der Wärmetönung in Fällen, wo dieselbe nicht unmittelbar durch das Experiment rein erhalten werden kann, z. B. der Wärmetönung bei der Verbrennung von Kohle (C) zu Kohlenoxyd CO. Hier kennt man einerseits die Wärmetönung der Verbrennung von C zu CO_2 (8000 WE pro 1 kg C), als auch diejenige von CO zu CO_2 (2400 WE pro 1 kg C) und kann daher die Wärmetönung der Reaktion $2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$ aus der Differenz der beiden bekannten Werte bestimmen. Es ergibt sich nämlich, wenn man die Reaktionen im Kalorimeter bei konstantem Drucke so durchführt, dafs die Temperatur (etwa $+15^0$ C) zu Anfang und am Ende dieselbe ist, für das in die Verbindung eintretende Einheitsgewicht des Kohlenstoffs, das Kilogrammatom C = 12 kg,

$$\left.\begin{aligned} C_2 + 2\,O_2 &= 2\,CO_2 + 24 \cdot 8000\ \text{WE} \\ 2\,CO + O_2 &= 2\,CO_2 + 24 \cdot 2400\ \text{WE} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (3),$$

woraus gleichzeitig die in der Chemie für derartige Energieumwandlungen übliche Schreibweise mit der Modifikation erhellt, dafs man dort an Stelle des Kilogramms das Gramm als Einheit wählt und in Übereinstimmung hiermit von der Grammkalorie $\left(= \frac{1}{1000}\ \text{WE}\right)$ an Stelle unserer WE Gebrauch macht. Zieht man nun die beiden Formeln (3) voneinander ab, so folgt

$$C_2 + O_2 = 2\,CO + 24 \cdot 5600\ \text{WE} \quad \ldots\ldots \quad (3a),$$

d. h., während 1 kg C zu CO_2 verbrannt eine Wärmetönung von 8000 WE ergab, so werden bei der Verbrennung zu CO nur noch 5600 WE frei. In diesen Werten ist die äufsere Arbeit, welche sich aus den mit den Reaktionen verbundenen Volumänderungen ergibt, schon einbegriffen. Nach der in § 2 gegebenen Definition des Molekulargewichtes kann sie aber auch direkt aus den chemischen Formeln abgelesen werden. Aus denselben erkennt man nämlich, dafs bei der Verbrennung von C zu CO_2 das Gesamtvolumen vor und nach der Reaktion bei ungeändertem Druck und gleicher Temperatur dasselbe ist, wenn man von dem geringen Volumen des festen C absehen darf, während bei der Verbrennung von C zu CO sich das Volumen verdoppelt hat. Im letzteren Falle ist also gegen den Atmosphärendruck

Arbeit geleistet worden, welche sich aus dem spezifischen Gewichte des Sauerstoffs ($\gamma = 1{,}43$ kg/cbm bei 0°) berechnet. Danach erfordern $O_2 = 32$ kg ein Volumen von 22,4 cbm, denen eine Arbeit von $22{,}4 \cdot 10\,333 = 231\,460$ mkg mit einem Wärmeäquivalente von 546 WE entspricht. Diese Arbeit wird bei der Verbrennung von 2 CO, in dem 24 kg C enthalten sind, wegen der Kontraktion von der Atmosphäre geleistet, bei der Verbrennung von C zu CO_2 dagegen an diese abgegeben. Auf 1 kg C entfällt somit in beiden Fällen ein Betrag von 22,75 WE als positive oder negative Arbeit, der aber gegenüber den Werten von 2400 und 5600 WE, als innerhalb der Fehlergrenze liegend, zu vernachlässigen ist.

Ganz allgemein dürfen wir nur dann von der äufseren Arbeit bei chemischen Verbindungen absehen, wenn dieselben auf gleiche Temperatur und gleichen Druck bezogen, dasselbe Gesamtvolumen einnehmen, wie die Komponenten, oder mit anderen Worten, wenn sich durch die Reaktion die Molekülzahl nicht geändert hat. Alsdann wird das Ergebnis auch durch die Anwesenheit indifferenter Stoffe, z. B. des Stickstoffes der Luft nicht beeinflufst. Handelt es sich um die Bestimmung von Wärmetönungen von Verbrennungsvorgängen gasförmiger oder flüssiger Brennstoffe in atmosphärischer Luft, so bedient man sich neuerdings fast ausschliefslich des praktischen Kalorimeters von J u n k e r s, in welchem die in einer Flamme entwickelten Verbrennungsgase durch einen genau gleichförmigen Wasserstrom so lange umspült werden, bis sie die Eintrittstemperatur der Luft und des Brennstoffes, dessen Verbrauch entweder durch Wägung oder volumetrisch (durch eine Gasuhr) festgestellt wird, erreicht haben. Die Menge des Kühlwassers wird dabei zweckmäfsig so geregelt, dafs seine Zuflufstemperatur ebensoviel unter der Lufttemperatur liegt, wie die Abflufstemperatur darüber. Auf diese Weise erreicht man eine gute Übereinstimmung der Mitteltemperatur des Kalorimeters mit derjenigen der Umgebung und damit den Fortfall jedes störenden Wärmeaustausches mit dieser. Statt von der Wärmetönung spricht man in der Technik gewöhnlich vom H e i z w e r t e d e s B r e n n s t o f f e s, und zwar vom u n t e r e n oder o b e r e n H e i z w e r t, je nachdem man die durch Niederschlag des bei der Verbrennung gebildeten Wasserdampfes im Kalorimeter frei werdende latente Wärme derselben (pro 1 kg Wasser rd. 600 WE) abzieht oder nicht.

Den Heizwert fester Brennstoffe ermittelt man jetzt vorwiegend durch Verbrennung einer kleinen, genau abgewogenen Menge mit reinem komprimierten Sauerstoff bei konstantem Volumen, also unter Wegfall jeder äufseren Arbeit in einer sog. Bombe, die in ein Kalorimetergefäfs eingetaucht wird; die Zündung erfolgt hierbei durch elektrische Funken. Wir haben nunmehr noch zu untersuchen, ob es für die Bestimmung der Wärmetönung gleichgültig ist, bei welcher Temperatur die Reaktion erfolgt. Nehmen wir z. B. an, die beiden Komponenten G' und G'' sowohl wie auch die entstandene Verbindung seien vollkommene Gase mit den spezifischen Wärmen c_v' c_v'' und c_v, so sind deren Energien für die Temperatur T gegeben durch

$$A\,G'\,U' = G'\,c_v'\,T + A\,G'\,U_0'$$

$$A\,G''\,U'' = G''\,c_v''\,T + A\,G''\,U_0''$$

$$A\,(G' + G'')\,U = (G' + G'')\,c_v\,T + A\,(G' + G'')\,U_0,$$

und wir erhalten für die Wärmetönung nach Einsetzen in Gl. (1a)

$$(G'c_v' + G''c_v'')\,T - (G' + G'')\,c_v\,T + A\{G'\,U_0' + G''\,U_0'' - (G' + G'')\,U_0\} = Q + A\,L,$$

oder, wenn wir die konstante Summe

$$A\,\{G'\,U_0' + G''\,U_0'' - (G' + G'')\,U_0\} = C \quad . \quad . \quad (4)$$

setzen,

$$(G'\,c_v' + G''\,c_v'')\,T - (G' + G'')\,c_v\,T + C = Q + A\,L \quad . \quad . \quad (5)$$

Für eine andere Temperatur T_1 erhält man analog

$$(G'\,c_v' + G''\,c_v'')\,T_1 - (G' + G'')\,c_v\,T_1 + C = Q_1 + A\,L_1 \quad (5a)$$

und daraus den Zuwachs der Wärmetönung beim Übergang von T zu T_1

$$(G'\,c_v' + G''\,c_v'')\,(T_1 - T) - (G' + G'')\,c_v\,(T_1 - T) = \Delta\,(Q + A\,L) \quad (5b)$$

Dieser Ausdruck verschwindet aber nur dann, wenn

$$G'\,c_v' + G''\,c_v'' = (G' + G'')\,c_v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6),$$

d. h. wenn die Verbindung dieselbe spezifische Wärme c_v besitzt, wie das Gemisch der Komponenten. Dies würde z. B. auch eintreten, wenn die Molekularwärme durchgehends nach den Dulong-Petitschen Satze aus der Summe der Atomwärmen sich berechnen liefse, was aber nur in erster Annäherung zutrifft. In

allen anderen Fällen, d. h. im allgemeinen ist die Wärmetönung von der Reaktionstemperatur abhängig, so dafs diese jedenfalls immer mit angegeben werden sollte.

Die Wärmetönung einer chemischen Reaktion kann nun positiv oder negativ sein, d. h. es kann während der Reaktion Wärme frei oder gebunden werden. Im ersteren Falle, für den die Verbrennungsvorgänge typisch sind, spricht man von exothermen, im andern von endothermen Reaktionen. Ein prinzipieller Unterschied zwischen beiden besteht allerdings schon darum nicht, weil, wie wir schon oben bemerkten, die Wärmetönung stets die Differenz der Bildungswärme der entstehenden Verbindungen und der Trennungswärme der vorher vorhandenen Komponenten darstellt. Bei exothermen Reaktionen überwiegt demnach die Bildungswärme, bei endothermen dagegen die Trennungswärme, wodurch das verschiedene Vorzeichen sich sofort erklärt. Jedenfalls erkennt man, dafs — gleiche Anfangs- und Endtemperaturen vorausgesetzt — durch exotherme Reaktionen der Energieinhalt des ganzen Systems abnimmt, durch endotherme dagegen wächst.

Befinden sich die miteinander in chemische Reaktion tretenden Körper in verschiedenen Aggregatzuständen, so setzt sich die Wärmetönung aus der Umwandlungswärme wenigstens einer der Komponenten und der eigentlichen Verbindungswärme zusammen. Dies tritt z. B. ein bei der Lösung von Salzen in Wasser oder der Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten. Da das Ergebnis in beiden Fällen eine Flüssigkeit ist, so kann man sich vor der Verbindung im ersteren das Salz durch Wärmezuführung geschmolzen, im zweiten das Gas durch Wärmeentziehung kondensiert und schliefslich die gebildeten Flüssigkeiten miteinander in Reaktion tretend denken. Findet im ersteren Falle keine Verbindung des Salzes mit dem Lösungsmittel statt (z. B. eine Hydratbildung), so verläuft der Vorgang ganz endotherm, d. h. unter Aufnahme von Wärme, oder wenn diese nicht in genügender Menge von aufsen zugeführt wird, unter starker Abkühlung des Systems. Hiervon macht man im täglichen Leben bei der Herstellung sog. Kältemischungen Gebrauch. Die Wirkung derselben kann noch erhöht werden, wenn man das Salz nicht unmittelbar in Wasser löst, sondern

in fein gepulvertem Zustande mit Schnee mischt. Alsdann mufs auch der letztere zur Bildung der Lösung mitgeschmolzen werden, so dafs sich hier die negative Wärmetönung im wesentlichen aus zwei Schmelzwärmen zusammensetzt. Da die Schmelzwärme der meisten Körper nur sehr wenig mit der Temperatur bzw. mit dem Drucke schwankt, so gilt dies auch für die Lösungswärmen von Salzen, die wir sonach praktisch als unveränderlich ansehen dürfen.

Genauer müfste nach den hierfür gültigen Gleichungen (5) und (6) die spezifische Wärme der Lösung identisch sein mit derjenigen der Mischung des flüssigen Salzes und des Lösungsmittels. Da die erstere jedenfalls kleiner ist als die letztere, so folgt daraus in Übereinstimmung mit der Erfahrung, dafs die spezifische Wärme von Salzlösungen mit wachsendem Salzgehalte abnimmt.

Für die Lösung von Gasen liegen die Verhältnisse wesentlich anders, da die Verflüssigungswärme derselben eine starke Änderung mit der Temperatur besitzt. Als Beispiel betrachten wir die auch technisch wichtige Absorption von Ammoniak in Wasser, d. h. die Bildung von sog. Salmiakgeist. Ist $Q + AL = W$ die gesamte Wärmetönung bezogen auf 1 kg gelösten NH_3, so können wir dieselbe uns in folgender Weise zusammengesetzt denken. Wir kühlen zunächst das NH_3, dessen Anfangstemperatur τ^0 sein möge, auf die dem herrschenden Drucke p entsprechende Siedetemperatur ϑ^0 ab, wozu die Wärmemenge $c_p(\tau - \vartheta)$ entzogen werden mufs. Darauf verflüssigen wir unter Entziehung der Verdampfungswärme r und erwärmen das Kondensat wieder auf die Temperatur τ durch Hinzuführung der Flüssigkeitswärme $q_\tau - q_\vartheta$. Schliefslich bringen wir die so (überhitzte) Flüssigkeit mit Wasser zusammen, worauf die Verbindung NH_4OH (Ammoniumhydroxyd) unter Freiwerden von s WE entsteht. Mithin besteht die Gleichung pro 1 kg NH_3

$$W = c_p(\tau - \vartheta) - q_\tau + q_\vartheta + r + s \quad . \quad . \quad . \quad (7),$$

in welcher die Gröfse ϑ, q_ϑ und r durch den Druck, bei welchem die Reaktion stattfindet, gegeben sind, während τ und q_τ von der Temperatur abhängen. Mithin wird die Lösungswärme von Gasen in Flüssigkeiten im allgemeinen eine Funktion des Druckes und der Temperatur sein, auch

wenn die eigentliche Bildungswärme des aus der Reaktion hervorgehenden Körpers (hier NH_4OH) als konstant betrachtet werden darf.

Für Ammoniak fanden nun bei atmosphärischem Drucke und $\tau = +17^{\circ}$ Reaktionstemperatur Favre und Silbermann die Absorptionswärme $W = 514$ WE, sowie unabhängig davon v. Strombeck $W = 502$ WE. Den Mittelwert beider Messungen $W = 508$ WE wollen wir unserer Rechnung zugrunde legen. Dem atmosphärischen Druck $p = 10\,333$ kg/qm entspricht weiter nach unserer Dampftabelle für NH_3 eine Siedetemperatur von $\vartheta = -33^{\circ}$ mit einer Verdampfungswärme von $r = 319$ WE mit einer Flüssigkeitswärme $q_{\vartheta} = -25$ WE, während dieselbe für $\tau = +17^{\circ} \cdot q_{\tau} = +17$ WE beträgt.

Führen wir noch die spezifische Wärme $c_p = 0{,}52$ des gasförmigen NH_3 ein, so ergibt Gl. (7)

$$508 = 0{,}52\,(17 + 33) - 17 - 25 + 319 + s$$

oder $s = 205$ WE, während Strombeck durch unmittelbare Vereinigung flüssigen NH_3 mit Wasser $s = 200{,}3$ gefunden hatte. Angesichts der Unsicherheit der Werte von W und r sowie der spezifischen Wärme c_p ist diese Übereinstimmung gewifs befriedigend. Mit Hilfe des so gewonnenen Wertes von s ist es nun leicht, für beliebige Pressungen und Temperaturen τ aus (7) die Absorptionswärme des Ammoniaks zu bestimmen.

Die beiden eben besprochenen Lösungsarten haben noch eine weitere Eigenschaft, welche praktisch von grofser Bedeutung ist. Es zeigt sich nämlich, dafs für jede Temperatur unter einem bestimmten Druck ein gröfstes Mischungsverhältnis $G' : G''$ besteht, worin G'' dem Lösungsmittel zukommt. Ist dieses Mischungsverhältnis, welches man auch wohl als den Sättigungsgrad der Lösung und dabei diese als gesättigt bezeichnet, erreicht, so verhält sie sich zu der etwa noch vorhandenen ungelösten Menge indifferent. Alsdann spricht man von einem chemischen Gleichgewicht zwischen der gesättigten Lösung und dem ungelösten Stoffe.

Denken wir uns nun ganz allgemein in einer Lösung von der Zusammensetzung $G' + G''$ die Menge G' um dG' vermehrt, ohne dafs Wärme von aufsen zugeführt oder entzogen wird, so mufs der Wärmetönung $W\,dG'$ eine Temperaturänderung der Lösung um dT entsprechen, so zwar, dafs

$$W\,dG' + (G' + G'')\,c\,dT = 0$$

oder

$$\frac{dT}{dG'} = -\frac{W}{(G' + G'')c} \quad \ldots \ldots \quad (8)$$

ist. Die Temperatur der Lösung wird demnach durch Erhöhung der sog. Konzentration steigen oder fallen, je nachdem die Lösungswärme W zu- oder abzuführen ist bzw. je nachdem die Lösung endotherm oder exotherm verläuft.

Dieser Satz steht in vollem Einklang mit den oben betrachteten Beispielen, von denen die Salzlösungen sich durch Hinzufügung neuen Salzes abkühlen, während der Salmiakgeist durch Neuaufnahme von Ammoniak sich erhitzte. Auf diese Weise gelangt man schliefslich bei T_0 zum Sättigungsgrad der Lösung, für welchen $dT = 0$ und $dG' = 0$ wird. Dasselbe hätten wir auch erzielen können, wenn wir die ursprüngliche Lösung unter Zu- oder Abführung der Lösungswärme auf die schliefsliche Konzentration gebracht und dann erst durch Abkühlung bzw. Erwärmung die Sättigungstemperatur herbeigeführt hätten. Daraus folgt im Verein mit dem obigen Satze, dafs man eine Salzlösung durch Abkühlung, eine Gaslösung dagegen durch Erwärmung in den Sättigungszustand überführen kann.

Von dieser Tatsache macht man in der Technik bei der Gewinnung von Salzen bzw. bei der Austreibung von Gasen vielfach dadurch Gebrauch, dafs man die Lösungen unter ihrem Sättigungsgrad abkühlt bzw. über demselben erhitzt. In der nachstehenden Tabelle XXV sind für einige der wichtigsten Lösungen die Sättigungsgrade $G' : G''$ bei bestimmten Temperaturen angegeben.

Tabelle XXV. Sättigungsgrade.

Körper G'	−40	−20	0	+20	+40	+60	+80	+100	°C
$NaCl$	—	0,318	0,355	0,360	0,366	0,373	0,382	0,396	Salz
$CaCl_2$	—	—	0,496	0,740	1,100	1,290	1,42	1,54	»
$MgCl_2$	—	—	—	0,570	0,606	0,641	0,659	—	»
NH_3	2,94	1,77	0,90	0,52	0,34	0,24	0,15	0,07	Gas

Schliefslich sei noch darauf hingewiesen, dafs bei allen Lösungen, gleichviel ob dieselben gesättigt sind oder nicht, der Dampfdruck p an der Oberfläche nicht mit der Summe der Sättigungsdrucke $p' + p''$ der Bestandteile für die herrschende Temperatur übereinstimmt, sondern dafs stets

$$p < p' + p''$$

ist. Man erklärt diese Tatsache aus der gegenseitigen Anziehungskraft der beiden Molekülgattungen auch in der Dampfform (in der sie indessen keine Tendenz zur Vereinigung zeigen), ohne dafs es bisher gelungen ist, aus dem vorliegenden, ziemlich umfangreichen Versuchsmaterial einigermafsen befriedigende Gesetzmäfsigkeiten abzuleiten. Hat man dagegen nur den Dampf des Lösungsmittels zu berücksichtigen, was für sehr verdünnte Lösungen immer zulässig ist, so bietet die Verfolgung des Problems keine Schwierigkeiten.

Wir denken uns zu diesem Zwecke in einem durchweg gleich temperierten Raume (Fig. 106) in das Lösungsmittel W ein Rohr eingetaucht, welches unten durch eine für den in der Lösung L befindlichen gelösten Stoff undurchdringliche Membran B abgeschlossen ist. Herrscht in dem ganzen System Gleichgewicht, so wird der Druck über der Lösung um Δp niederer sein, als der Dampfdruck p über dem Spiegel des reinen Lösungsmittels W. Ist γ das spezifische Gewicht des Dampfes, und h die durch den osmotischen Druck der Lösung (siehe § 2) L bedingte Höhe der Flüssigkeitssäule, so haben wir

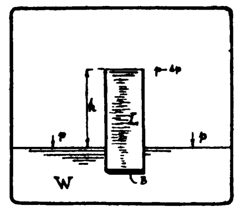


Fig. 106.

$$\Delta p = h\gamma \quad \ldots \ldots \ldots \quad (9)$$

Folgt nun der Dampf, was für mäfsige Temperaturen immer zulässig ist, dem Gasgesetz, so gilt auch mit dem spezifischen Volumen v

$$\gamma = \frac{1}{v} = \frac{p}{RT} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (10),$$

und wir erhalten aus (9) eine relative Dampfdruckerniedrigung

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{h}{RT} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (11)$$

Die Druckhöhe h kann aber auch durch den osmotischen Druck p_0 und das spezifische Gewicht γ' der Lösung, welches sich von demjenigen des reinen flüssigen Lösungsmittels nach Voraussetzung nur unendlich wenig unterscheidet, ausgedrückt werden, so zwar, dafs

$$h = \frac{p_0}{\gamma'}$$

wird und (11) in

$$\frac{\varDelta p}{p} = \frac{p_0}{\gamma' R T} \qquad \qquad (11a)$$

übergeht, d. h. die relative Dampfdruckerniedrigung ist dem osmotischen Lösungsdrucke proportional. Da nun nach den Versuchen von Pfeffer (§ 2) der osmotische Druck sich nach dem Gasgesetz ändert, so folgt, dafs unter R_0 die Gaskonstante des gelösten Stoffes und v_0 und γ_0 das spezifische Volumen bzw. das spezifische Gewicht desselben in L verstanden,

$$p_0 = \frac{R_0 T}{v_0} = \gamma_0 R_0 T \qquad \qquad (12)$$

oder mit (11a)

$$\frac{\varDelta p}{p} = \frac{\gamma_0 R_0}{\gamma' R} \qquad \qquad (11b),$$

worin $\gamma_0 : \gamma'$ das Verhältnis der in der Volumeinheit erhaltenen Menge des gelösten Stoffes zur Menge des Lösungsmittels die sog. Konzentration der Lösung bedeutet. Die relative Dampfdruckerniedrigung ist somit der Konzentration der Lösung direkt proportional. Da dieselbe ebenso bekannt ist, wie die Gaskonstante R des reinen Lösungsmittels (z. B. Wasser), so bietet die Formel (11b) ein Mittel dar zur Bestimmung der Gaskonstanten des gelösten Stoffes (z. B. eines Salzes) und damit seines Molekulargewichtes (§ 2 Gl. 12) in der Lösung auf Grund der beobachteten relativen Dampfdruckerniedrigung. Wegen der Kleinheit der Dampfdrücke stöfst die Feststellung des Verhältnisses $\varDelta p : p$ indessen meist auf sehr grofse Schwierigkeiten, die man durch folgende Überlegung umgehen kann.

Zeichnet man in Fig. 107 die Dampfspannungskurve W des reinen Lösungsmittels im p-T-Diagramm, so verläuft nach (11b) diejenige der Lösung L unterhalb derselben, so zwar, dafs das

Verhältnis $\Delta p : p$ für den ganzen Verlauf konstant bleibt. Im Gefrierpunkt E des reinen Lösungsmittels, welcher der Temperatur T_1 und dem Drucke p_1 entspricht, zweigt nun die Spannungskurve des festen Körpers (siehe § 17) nach unten ab und schneidet im Punkte E' die Spannungskurve der Lösung, aus der sich bei der diesem Punkte zugehörigen Temperatur $T_1 - \Delta T_1$ das Lösungsmittel auszuscheiden beginnt. Der Dampfdruckerniedrigung Δp_1 entspricht also auch eine Gefrierpunktserniedrigung um ΔT_1, welche sich für den unseren Voraussetzungen entsprechenden Fall, daſs die Kurven W und L einander sehr nahe liegen, leicht aus Δp_1 berechnen läſst. Bezeichnen wir nämlich den Differentialquotienten der Spannungskurve W im Punkte E mit $\left(\frac{dp}{dT}\right)_1$, denjenigen der Kurve EE' in demselben Punkte mit $\left(\frac{dp'}{dT}\right)_1$, so ist offenbar

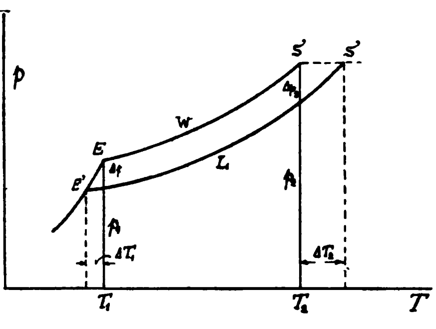


Fig. 107.

$$\Delta p_1 = \left\{ \left(\frac{dp'}{dT}\right)_1 - \left(\frac{dp}{dT}\right)_1 \right\} \Delta T_1 \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Ersetzen wir die in Klammer stehende Differenz durch ihren Wert nach § 18 Gl. (11), so erhalten wir mit der Schmelzwärme s und dem Volumenzuwachs bei der Verdampfung $v_1'' - v_1'$ auch

$$\Delta p_1 = \frac{s}{A T_1 (v_1'' - v_1')} \Delta T_1 \quad . \quad . \quad . \quad (13a),$$

womit (11b) für den Gefrierpunkt übergeht in

$$\Delta T_1 = \frac{A T_1 p_1 (v_1'' - v_1')}{s} \frac{\gamma_0}{\gamma} \frac{R_0}{R} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Setzen wir dann die beiden Dampfdruckkurven W und L nach oben fort, so treffen sie die atmosphärische Linie p_2 in

den Punkten S und S', welchen die Siedetemperaturen T_2 und $T_2 + \Delta T$ entsprechen. Wegen der Kleinheit von Δp_2 (Fig. 107) und ΔT_2 dürfen wir aber auch schreiben

$$\Delta p_2 = \left(\frac{dp}{dT}\right)_2 \Delta T_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15),$$

oder mit Rücksicht auf die Clapeyronsche Gleichung für den Siedevorgang unter Einführung der Verdampfungswärme r_2 und der Volumenzunahme $v_2'' - v_2'$ für die Siedetemperatur

$$\Delta T_2 = \frac{A T_2 p_2 (v_2'' - v_2')}{r_2} \frac{\gamma_0}{\gamma} \frac{R_0}{R} \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Eine verdünnte Lösung besitzt demnach gegenüber dem reinen Lösungsmittel eine Gefrierpunktserniedrigung und eine Siedepunktserhöhung, welche beide der Konzentration des gelösten Stoffes in der Lösung proportional sind.

§ 33. Die Theorie der Verbrennung vollkommener Gase.

Die Zustandsgleichung des Gasgemisches während der Verbrennung. Die Wärmetönung. Adiabatische Verbrennungen bei konstantem Volumen, konstantem Druck und konstanter Temperatur. Isotherme Verbrennungen bei konstantem Volumen und konstantem Drucke. Die Wärmetönung in der kalorimetrischen Bombe.

Das Ergebnis jedes praktischen Verbrennungsvorgangs ist ein Gemisch von Gasen, unter denen Kohlensäure und Wasserdampf die Hauptrolle spielen, während der Stickstoff der atmosphärischen Luft chemisch unverändert nur Temperatur und Druckänderungen unterworfen wird. Dabei ist es ganz gleichgültig, ob der Brennstoff selbst im gasförmigen, flüssigen oder festen Zustande mit der Verbrennungsluft in Berührung gebracht wird, wenigstens solange keine festen oder flüssigen Verbrennungsrückstände auftreten.

Zur vollständigen Verbrennung einer bestimmten Gewichtsmenge G' kg des Brennstoffes mögen nun G'' kg Sauerstoff erforderlich sein, welche sich aus der chemischen Zusammensetzung des ersteren ergeben, über die wir vorläufig keine Angaben machen wollen. Aufserdem seien vor und nach der Verbrennung G''' kg unveränderter Gase vorhanden, zu denen neben dem Stickstoffgehalt der gesamten Verbrennungsluft auch

der Sauerstoffgehalt des etwa vorhandenen Luftüberschusses zu rechnen ist. Das schliefsliche Ergebnis des Vorgangs sind mithin $(G' + G'')$ kg Verbrennungsprodukte und G''' kg unveränderte Gase; in einem gegebenen Momente vor Ablauf der Verbrennung seien von jedem kg Brennstoff erst x kg, im ganzen also xG' kg umgewandelt, mithin auch xG'' kg Sauerstoff verbraucht und $x(G' + G'')$ kg Verbrennungsgase gebildet. Alsdann besteht das Gasgemisch neben dieser Menge von Verbrennungsprodukten und der unveränderten Gasmenge G''' auch aus $(1 - x)\,G'$ unverbrannten Brennstoff und aus $(1 - x)\,G''$ Sauerstoff. Nehmen wir jetzt an, der Brennstoff sei gasförmig mit der Gaskonstanten R', während die Gaskonstante des Sauerstoffs mit R'' und diejenige des unveränderten Gasgemisches mit R''' bezeichnet werden möge, so herrschen im betrachteten Momente bei der absoluten Temperatur T in einem gegebenen Volumen V die Partialdrücke p', p'', p''' und p nach den Formeln

$$\left.\begin{aligned} p'V &= (1 - x)\;G'R'T \\ p''V &= (1 - x)\,G''R''T \\ p'''V &= \qquad\quad G'''R'''T \\ pV &= x\,(G' + G'')RT \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (1).$$

Mit dem Gesamtdrucke

$$p_x = p' + p'' + p''' + p \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

folgt daraus die Zustandsgleichung des Gasgemisches während der Verbrennung

$$p_x V = (G'R' + G''R'' + G'''R''')\,T + x\left\{(G' + G'')R - G'R' - G''R''\right\}T \quad (3)$$

Hätten wir an Stelle des gasförmigen einen festen oder flüssigen Brennstoff, so können wir sowohl dessen Volumen als auch seinen Partialdruck vernachlässigen und hätten alsdann in (3) nur $R' = 0$ zu setzen. In der Zustandsgleichung (3) ist natürlich das spezifische Volumen v gegeben durch

$$V = (G' + G'' + G''')\,v \quad \ldots\ldots \quad (4),$$

so dafs wir auch schreiben dürfen

$$\frac{p_x v}{T} = \frac{G'R' + G''R'' + G'''R'''}{G' + G'' + G'''} + x\frac{(G' + G'')R - G'R' - G''R''}{G' + G'' + G'''} \quad (3\,\mathrm{a}),$$

oder mit den Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned}\frac{G' R' + G'' R'' + G''' R'''}{G' + G'' + G'''} &= R_0 \\ \frac{(G' + G'') R - G' R' - G'' R''}{G' + G'' + G'''} &= R_1\end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (5),$$

von denen die erstere nichts anderes als die Gaskonstante der Mischung vor Beginn der Verbrennung bedeutet,

$$p_x v = (R_0 + R_1 x)\, T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6).$$

Würde das Verbrennungsprodukt $G' + G''$ physikalisch dieselben Eigenschaften besitzen wie die Mischung der beiden in Reaktion tretenden Komponenten G' und G'', so würde nach § 2 die Konstante R_1 verschwinden und (3b) in $p_x v = R_0 T$ übergehen. In diesem Falle ist der Verbrennungsvorgang ohne jeden Einfluſs auf das physikalische Verhalten des Gasgemisches. Man erkennt übrigens aus (3a), daſs dieser dem mit x behafteten Gliede proportionale Einfluſs um so mehr zurücktritt, je gröſser die an der Verbrennung nicht teilnehmende Menge G''' ausfällt, d. h. mit je gröſserem Luftüberschuſs die Verbrennung erfolgt. Von der gewöhnlichen Gasgleichung unterscheidet sich unsere Zustandsgleichung des Gemisches während der Verbrennung durch den Hinzutritt der neuen Veränderlichen x zu den schon bekannten Variabelen p, v und T.

Um nun die Wärmetönung einzuführen, greifen wir, wie schon im letzten Paragraphen, auf die Energiegleichung zurück, welche für unser Gemisch lautet

$$dQ + A\,dL + A\,(G' + G'' + G''')\, dU_x = 0 \quad . \quad . \quad (7),$$

wenn wir mit U_x den Energieinhalt von 1 kg desselben nach der Verbrennung von $x G'$ kg Brennstoff bezeichnen und wieder wie im vorigen Paragraphen unter Q die frei werdende Wärme sowie unter L die gewonnene Arbeit verstehen. Bezeichnen wir nun wie früher den Energieinhalt des Brennstoffs mit U', denjenigen des Sauerstoffs mit U'' und mit U''' den der indifferenten Gasmenge, sämtliche bezogen auf 1 kg, so ist der Energieinhalt des Gemisches im fraglichen Augenblicke gegeben durch

$$(G' + G'' + G''')\, U_x = (1 - x)(G' U' + G'' U'') + x (G' + G'')\, U + G''' U''',$$

oder auch

$$U_x = \frac{G' U' + G'' U'' + G''' U'''}{G' + G'' + G'''} + x \frac{(G' + G'')\, U - G' U' - G'' U''}{G' + G'' + G'''} \quad (8).$$

Diese Formel besitzt ersichtlich dieselbe Bauart wie Gl. (3a), nur dafs hier die Energiegröfsen U' U'' U''' und U gegenüber den R nicht als Konstante aufgefafst werden können. Setzen wir, wie in § 32, für Gase

$$
\begin{aligned}
A G' U' &= G' c_v' T + A G' U_0' \\
A G'' U'' &= G'' c_v'' T + A G'' U_0'' \\
A G''' U''' &= G''' c_v''' T + A G''' U_0''' \\
A (G' + G'') U &= (G' + G'') c_v T + A (G' + G'') U_0,
\end{aligned}
$$

so geht (8) über in

$$
\begin{aligned}
A U_x = \; & \frac{G' c_v' + G'' c_v'' + G''' c_v'''}{G' + G'' + G'''} T + A \frac{G' U_0' + G'' U_0'' + G''' U_0'''}{G' + G'' + G'''} \\
& + x \frac{(G' + G'') c_v - G' c_v' - G'' c_v''}{G' + G'' + G'''} T + A x \frac{(G' + G'') U_0 - G' U_0' - G'' U_0''}{G' + G'' + G'''} \quad (8a)
\end{aligned}
$$

Durch Differentiation dieser Gleichung erhalten wir, nachdem noch der Zähler des letzten Gliedes nach Gl. (4) § 32

$$
A (G' + G'') U_0 - A G' U_0' - A G'' U_0'' = - C \quad . \quad . \quad (9)
$$

gesetzt wurde

$$
\begin{aligned}
A\, d U_x = & \left\{ \frac{G' c_v' + G'' c_v'' + G''' c_v'''}{G' + G'' + G'''} + x \frac{(G' + G'') c_v - G' c_v' - G'' c_v''}{G' + G'' + G'''} \right\} d T \\
& + \left\{ \frac{(G' + G'') c_v - G' c_v' - G'' c_v''}{G' + G'' + G'''} T - \frac{C}{G' + G'' + G'''} \right\} dx \quad (8b).
\end{aligned}
$$

Die Konstante (9) ergibt sich nach den Ausführungen des letzten Paragraphen sofort durch die experimentelle Bestimmung einer Wärmetönung für eine vorgelegte Temperatur, so dafs die Gl. (8b) aufser den beiden Variabelen T und x nur noch bekannte Gröfsen enthält. Verhalten sich die Verbrennungsprodukte physikalisch, wie ein Gemisch aus den Komponenten, so fallen die mit $(G' + G'') c_v - G' c_v' - G' c_v''$ behafteten Glieder weg, und die Formel vereinfacht sich in

$$
A\, d U_x = \frac{G' c_v' + G'' c_v'' + G''' c_v'''}{G' + G'' + G'''} d T - \frac{C}{G' + G'' + G'''} dx \quad (8c).
$$

Die allgemeine Gl. (8b) vereinfachen wir zweckmäfsig noch durch die Abkürzungen

$$
\left.
\begin{aligned}
& \frac{G' c_v' + G'' c_v'' + G''' c_v'''}{G' + G'' + G'''} = a, \cdot \frac{(G' + G'') c_v - G' c_v' - G'' c_v''}{G' + G'' + G'''} = - b, \\
& A \frac{(G' + G'') U_0 - G' U_0' - G'' U_0''}{G' + G'' + G'''} = - \frac{C}{G' + G'' + G'''} = - E
\end{aligned}
\right\} (10),
$$

deren Vorzeichen so gewählt ist, dafs bei exothermen Vorgängen nur positive Konstante auftreten, in

$$A\,d\,U_x = a\,d\,T - b\,d\,(x\,T) - E\,d\,x \quad . \; . \; . \quad (8\text{d})$$

und erhalten alsdann für die Wärmetönung (7) mit $G' + G'' + G''' = \Sigma G$, die schon von Zeuner (1887), wenn auch in anderer Form, angegebene Gleichung

$$d\,Q + A\,d\,L = \left\{E\,dx + b\,d\,(x\,T) - a\,d\,T\right\}\Sigma G \quad . \quad (11).$$

Hierzu tritt noch die Zustandsgleichung (6), nämlich

$$p_x v = (R_0 + R_1 x)\,T,$$

während die Arbeit durch $d\,L = p_x\,dv\,\Sigma G$ aus (11) eliminiert werden kann. In den beiden Gl. (6) und (11) sind demnach fünf Variabele, p_x v x T und Q enthalten, von denen drei zur Ermittlung der beiden anderen gegeben sein müssen. Dieser grofsen Mannigfaltigkeit entspricht natürlich eine erhebliche Zahl möglicher Verbrennungsvorgänge, von denen allerdings nicht alle praktische Bedeutung besitzen. Findet während der Verbrennung mit der Umgebung kein Wärmeaustausch statt, so haben wir, wie schon früher, bei rein physikalischen Zustandsänderungen $d\,Q = 0$, und (11) geht für diese adiabatischen Verbrennungen mit $d\,L = p_x\,dv\,\Sigma G$ über in

$$A\,p_x\,dv = E\,dx + b\,d\,(x\,T) - a\,d\,T \quad . \; . \; . \quad (11\text{a}).$$

Bei konstantem Volumen, wie im Falle der kalorimetrischen Bombe (§ 32), verschwindet die linke Seite und wir erhalten durch Integration der rechten, wenn vor Beginn der Verbrennung, also für $x = 0$, die Temperatur $T = T_1$ war

$$E\,x + b\,x\,T - a\,(T - T_1) = 0$$

oder

$$x = a\,\frac{T - T_1}{E + b\,T}, \text{ bzw. } T = \frac{E\,x + a\,T_1}{a - b\,x} \quad . \; . \; . \quad (12)$$

Durch diese Gleichung ist die augenblickliche Temperatur des Körpers durch den Verbrennungsgrad x bestimmt bzw. umgekehrt, während der zugehörige Druck sich aus (6) bei vorgelegten spezifischen Anfangsvolumen v_1 ergibt.

Für die adiabatische Verbrennung bei konstantem Druck p_1 folgt weiter aus (11a), wenn wieder für $x = 0$, $v = v_1$ und $T = T_1$ war,

$$A\,p_1\,(v - v_1) = E\,x + b\,x\,T - a\,(T - T_1).$$

Da nun aus (6)

$$p_1 v = (R_0 + R_1 x)\, T, \quad p_1 v_1 = R_0 T_1,$$

so haben wir auch

$$A R_0 (T - T_1) + A R_1 x T = E x + b x T - a (T - T_1)$$

oder

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{(A R_0 + a)(T - T_1)}{E + b T - A R_1 T} \\ T &= \frac{(A R_0 + a) T_1 + E x}{A (R_0 + R_1 x) + a - b x} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Die adiabatische Verbrennung bei konstanter Temperatur T_1 ergibt nach (11a)

$$A p_x dv = (E + b T_1)\, dx,$$

oder wegen (6)

$$A \frac{dv}{v} = \frac{E + b T_1}{T} \frac{dx}{R_0 + R_1 x}.$$

Durch Integration folgt hieraus mit dem Anfangszustande $p_1 v_1$, $x = 0$,

$$\lg n \frac{v}{v_1} = \frac{E + b T_1}{A R_1 T_1} \lg n \frac{R_0 + R_1 x}{R_0} \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

oder

$$v = v_1 \left(\frac{R_0 + R_1 x}{R_0}\right)^{\frac{E + b T_1}{A R_1 T_1}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14\,a)$$

Eliminieren wir dagegen mit Hilfe von (6) den Verbrennungsgrad x, so erhalten wir an Stelle dieser Formeln wegen $R_0 T_1 = p_1 v_1$

$$\lg n \frac{v}{v_1} = \frac{E + b T_1}{A R_1 T_1} \lg n \frac{p_x v}{R_0 T_1} = \frac{E + b T_1}{A R_1 T_1} \lg n \frac{p_x v}{p_1 v_1}$$

oder mit $\frac{E + b T_1}{A R_1 T_1} = \mu$ abgekürzt

$$\left(\frac{p_x}{p_1}\right)^{\mu} \left(\frac{v}{v_1}\right)^{\mu - 1} = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Aus dieser Gleichung der Verbrennungsdruckkurve folgt schliefslich die Arbeit

$$L = \int p\, dv = p_1 v_1 \mu \left\{\left(\frac{v}{v_1}\right)^{\frac{1}{\mu}} - 1\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Von weiteren Zustandsänderungen kommen noch die isotherme Verbrennung bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck in Betracht, während die Zustandsänderungen für $x =$ Konst. mit denjenigen der reinen Gasgemische konstanter Zusammensetzung identisch sind, also nichts Neues bieten.

Die isotherme Verbrennung bei konstantem Volumen führt nach (11) auf

$$Q = (E + b T_1)\, x \Sigma G \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17),$$

d. h. auf eine der verbrannten Menge proportionale Wärmeabgabe unabhängig vom Druck, der sich wieder aus (6) berechnet. Die gesamte Wärmetönung ist demnach

$$Q = (E + b T_1)\, \Sigma G \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17a)$$

In der kalorimetrischen Bombe verläuft nun die Verbrennung weder rein adiabatisch, noch auch rein isotherm, so dafs die Frage entsteht, ob der Verlauf derselben überhaupt die erhaltene Wärmetönung beeinflufst. Nehmen wir im extremen Falle an, dafs die Verbrennung momentan erfolgt, so ist hierfür zweifellos $d Q = 0$ und wir erhalten für $x = 1$ aus Gl. (12) für die Endtemperatur dieser Explosion

$$T = \frac{E + a T_1}{a - b}$$

oder

$$T - T_1 = \frac{E + b T_1}{a - b} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12a)$$

Durch Abkühlung der Gesamtmasse im Kalorimeter auf die Anfangstemperatur wird alsdann die Wärme

$$Q' = \left\{(G' + G'')\, c_v + G''' c_v'''\right\} (T - T_1)$$

abgeführt. Hierfür dürfen wir indessen wegen (10) auch schreiben

$$Q' = (a - b)\, (T - T_1)\, \Sigma G \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17b),$$

ein mit (17a) wegen (12a) identisches Ergebnis, so dafs in der Tat die Wärmetönung in der kalorimetrischen Bombe unabhängig von der Art der Zustandsänderung in derselben erscheint.

Die isotherme Verbrennung bei konstantem Druck p_1, wie sie scheinbar im Junkerschen Kalorimeter sich

vollzieht, da aus demselben die Verbrennungsprodukte mit derselben Temperatur T_1 entweichen, mit welcher das Brenngas und die Luft eintreten, ergibt nach (11) mit $p_x = p_1$

$$Q + A p_1 (v - v_1) \Sigma G = \{ E x + b x T_1 \} \Sigma G$$

oder wegen (6), d. h. mit $p_1 v = (R_0 + R_1 x)\ T_1,\ p_1 v_1 = R_0 T_1$

$$Q = \{ E + (b - A R_1)\ T_1 \} x \Sigma G \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18),$$

also wiederum eine der verbrannten Menge proportionale Wärmeentwicklung. Denken wir uns auch hier die Verbrennung zunächst sehr rasch, d. h. adiabatisch vollzogen, so folgt die Endtemperatur aus (13), wofür wir auch schreiben dürfen

$$T - T_1 = \frac{E + (b - A R_1)\ T_1}{A (R_0 + R_1) + a - b} \quad . \quad . \quad . \quad (13\,a)$$

Damit aber geht (18) für vollständige Verbrennung, also $x = 1$ über in

$$Q = \{ A\ (R_0 + R_1) + a - b) \} (T - T_1)\ \Sigma G \quad . \quad (18\,a)$$

Kühlen wir nunmehr die Verbrennungsprodukte bei konstantem Drucke auf die Anfangstemperatur ab, so haben wir diese Wärmeentziehung von

$$Q' = \{ (G' + G'') (c_v + A R) + G''' (c_v''' + A R''') \} (T - T_1),$$

oder wegen (5) und (10)

$$Q' = \{ A\ (R_0 + R_1) + a - b) \} (T - T_1)\ \Sigma G$$

Aus der Übereinstimmung dieses Wertes mit (18a) ergibt sich, dafs auch bei der Verbrennung unter konstantem Drucke die frei werdende Wärme unabhängig vom Verlaufe der Verbrennung ist, wenn nur die anfängliche Temperatur wieder erreicht wird. Es liegt dies natürlich nur daran, dafs in diesem Falle die nach aufsen abgegebene Arbeit immer einen und denselben Wert besitzt. Um den Betrag dieser Arbeit ist die Wärmetönung bei konstantem Druck überdies kleiner als diejenige bei konstantem Volumen, wie man aus dem Vergleich der Formeln (17) und (18) erkennt, und darum wird das Ergebnis der kalorimetrischen Untersuchung eines und desselben brennbaren Gemisches in der Bombe und im Junkerschen Kalorimeter im allgemeinen nicht dieselben Resultate liefern. Dies

tritt nur dann ein, wenn mit $R_1 = 0$ die Verbrennungsprodukte dieselben physikalischen Eigenschaften besitzen, wie die Mischung der Komponenten.

Wenn das Verbrennungsprodukt unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht mehr gasförmig sein, sondern nur als Flüssigkeit existieren kann, so wird, wie schon im vorigen Paragraphen erwähnt, die latente Wärme ebenfalls in der Wärmetönung mit enthalten sein. Die oben entwickelten Formeln gestatten uns nun, wenn die physikalischen Eigenschaften der Komponenten, der Verbindung und des indifferenten Bestandteiles bekannt sind, zunächst die Werte der Konstanten a, b, R_0, R_1 abzuleiten und dann aus der beobachteten Wärmeentwicklung bei einer vorgelegten Temperatur die Gröfse $E = C \Sigma G$ zu bestimmen, mit welcher dann die Wärmetönung unter beliebigen anderen Verhältnissen berechnet werden kann.

Als Beispiel betrachten wir die Verbrennung von reinem Wasserstoff (H_2) in Sauerstoff, welche bei atmosphärischem Drucke derart erfolgte, dafs die Temperaturen der Komponenten und des als Wasser gewonnenen Produktes nahezu übereinstimmten. Nehmen wir dieselbe zu etwa $+17°$ an, so ist $T_1 = 290°$; dabei wird eine Wärme von $Q = 34200$ WE für $G' = 1$ kg Wasserstoff frei.

Diese können wir uns, da der Wasserdampf unter atmosphärischem Drucke sich bei $+100°$ also $T' = 373°$ niederschlägt, in folgender Weise zusammengesetzt denken. Zunächst wird die Gesamtmasse von $G' = 1$ kg H_2 und $G'' = 8$ kg O_2 von der Versuchstemperatur T_1 auf T' erwärmt, wozu $(G' c_p' + G'' c_p'')(T' - T_1)$ WE erforderlich sind. Bei dieser Temperatur findet die Verbrennung statt mit einer Wärmeentwicklung von $\left\{E + (b - A R_1) T'\right\} \Sigma G$, darauf die Kondensation mit einer Wärmeentwicklung von $r \Sigma G$, wobei r der Wasserdampftabelle für T' zu entnehmen ist, und schliefslich wird das gebildete Wasser auf T_1 abgekühlt unter Freiwerden von $c(T' - T_1) \Sigma G$ WE. Daraus folgt aber für die gesamte Wärmetönung

$$Q = \left\{E + (b - A R_1) T' + r\right\} \Sigma G + (T' - T_1)(c \Sigma G - \Sigma G c_p)$$

Da nun für gasförmiges

	H_2	O_2	H_2O
$R =$	422,6	26,5	46,7
$c_p =$	3,41	0,217	0,48
$c_v =$	2,41	0,155	0,37

ist, so ergibt sich bei Abwesenheit indifferenter Gase nach Gl. (5) und (10)

$$R_0 = \frac{422,6 \cdot 1 + 26,5 \cdot 8}{1 + 8} = 70,5$$

$$R_1 = 46,7 - 70,5 = -23,8\,, \quad AR_1 = -0,056$$

$$a = \frac{2,41 \cdot 1 + 0,155 \cdot 8}{1 + 8} = 0,406$$

$$b = 0,406 - 0,37 = 0,036\,, \quad b - AR_1 = 0,092$$

und aus der Dampftabelle $r = 537$ WE. Weiterhin ist

$$\Sigma G c_p = 3,41 \cdot 1 + 0,217 \cdot 8 = 5,15$$

und demnach ergibt die obige Gleichung

$$34\,200 = \left\{E + 0,092 \cdot 373 + 537\right\} 9 + 83 \cdot (9 - 5,15)$$

$$E = \frac{34\,200 - 5140 - 320}{9} = \frac{28\,740}{9} = 3190.$$

Verbrennen wir nun bei etwa $+17^\circ$ $G' = 1$ kg H_2 mit $G'' = 8$ kg O_2 in einer Bombe bei konstantem Volumen, ohne dafs Kondensation des gebildeten Wasserdampfes eintritt, so ergibt sich nach Gl. (17 a) eine Wärmetönung von

$$Q' = 9\,E + 0,036 \cdot 290 \cdot 9 = 28\,834 \text{ WE.}$$

Würde die Verbrennung hierbei adiabatisch erfolgen, so hätte man mit $a - b = 0,37$ eine Endtemperatur T zu erwarten, welche sich nach (12 a) bzw. (17 a) mit der eben ermittelten Wärmetönung zu

$$T = T_1 + \frac{Q'}{(a-b)\,\Sigma G} = 290 + \frac{28\,834}{0,37 \cdot 9}$$

$$T = 290 + 8660 = 8950^\circ,$$

während bei adiabatischer Verbrennung unter konstantem Druck sich aus (13 a)

$$T = \frac{3190 + 0,092 \cdot 290}{\frac{46,7}{424} + 0,37} = \frac{3217}{0,48} = 6700^\circ$$

ergeben würde. Beide Temperaturen werden nun in Wirklichkeit weitaus nicht erreicht, da lange vorher schon eine Dissoziation des gebildeten Wasserdampfes eintreten müfste. Eine vollständige adiabatische Verbrennung des Wasserstoffes wäre daher nur in Gegenwart erheblicher Mengen indifferenter Stoffe denkbar. Aufserdem darf nicht aufser acht gelassen werden, dafs unsere Entwicklungen ganz auf der Unveränderlichkeit der spezifischen Wärmen der Gase beruhten, eine Frage, auf die wir im nächsten Paragraphen zurückkommen werden.

§ 34. Die Verbrennung von Gasen mit veränderlicher spezifischer Wärme.

Die mittlere spezifische Wärme c_v des Verbrennungsproduktes. Ihre Bestimmung durch Mallard und Lechatelier, sowie Langen. Berechnung der Wärmetönung. Die Erzeugung von Generatorgas und Dowsongas.

Der Vergleich der im vorigen Paragraphen entwickelten Theorie, deren Formulierung man im wesentlichen Zeuner verdankt, mit der Erfahrung wird nun vor allem durch den Umstand erschwert, dafs unsere Thermometer der raschen Temperaturänderung während der Verbrennung nicht zu folgen vermögen bzw. bei sehr hohen Temperaturen überhaupt versagen. Da auch die Bestimmung des bei konstantem Druck rasch veränderlichen Volumen grofsen Schwierigkeiten begegnet, so bleibt nur die Druckmessung während der Verbrennung bei konstantem Volumen übrig. Aus derselben ergibt sich unter Zugrundelegung des Gasgesetzes Gl. (6) § 33 für die Komponenten und das Verbrennungsprodukt für die vollendete Verbrennung, also mit $x = 1$

$$p = \frac{R_0 + R_1}{v} T,$$

bzw. für den Zustand vor der Verbrennung

$$p_1 = \frac{R_0 T_1}{v},$$

und damit der Zusammenhang zwischen der Druck- und Temperatursteigerung

$$\frac{p}{p_1} = \frac{R_0 + R_1}{R_0} \frac{T}{T_1} \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

Da man nun über das Verhalten der in Verbindung tretenden Gase und des Verbrennungsproduktes bei hohen Temperaturen und Drucken experimentell nichts weifs, und streng genommen a priori hierüber auch nichts aussagen kann, so liegt in der Gl. (1) nicht mehr und nicht weniger als eine Definition der Verbrennungstemperatur des Gemisches.

Hat man nun in der Bombe nur die beiden Komponenten G' und G'' in demselben Gewichtsverhältnis wie in der Verbindung ohne Beimischung indifferenter Bestandteile, so folgt zunächst für $G''' = 0$ aus Gl. (5) des letzten Paragraphen

$$\left.\begin{array}{r} R_0 (G' + G'') = G' R' + G'' R'' \\ (R_0 + R_1)(G' + G'') = (G' + G'') R \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2),$$

woraus bei bekannten Gaskonstanten der Bestandteile und der Verbindung der Faktor des Temperaturverhältnisses in (1) sich ergibt. Die Temperatur T folgt dann nach der Beobachtung des Druckes p aus (1) bei vorgelegtem Anfangszustand p_1, T_1. Weiter ist dann nach Gl. (10) § 33

$$\left.\begin{array}{r} a (G' + G'') = G' c_v' + G'' c_v'' \\ a - b = c_v \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Findet nun die Verbrennung in der Bombe explosionsartig, also adiabatisch statt, so wird die gesamte Wärmetönung Q' nachher dem Verbrennungsprodukt entzogen, so dafs wir für diesen Abkühlungsvorgang nach Gl. (17b) § 33 mit unserer Gl. (3) auch haben

$$c_v = \frac{Q'}{(G' + G'')(T - T_1)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Diesen Wert bezeichnet man als die mittlere spezifische Wärme des reinen Verbrennungsproduktes zwischen den Temperaturen T und T_1. Ist c_{v0} der auf gewöhnliche Art bei 0^0 und Atmosphärendruck ermittelte Wert, so findet man stets $c_v > c_{v0}$ und setzt in erster Annäherung $c_v = c_{v0} + \alpha \tau$, unter $\tau = T - 273$ die Verbrennungstemperatur in Celsiusgraden verstanden. Alsdann kann c_v auch als wahre spezifische Wärme für die Mitteltemperatur $\frac{1}{2}(T + T_1)$ bezw. $\frac{1}{2}(\tau + \tau_1)$ bezeichnet werden, wobei man niemals übersehen sollte, dafs es sich bei dieser Festsetzung jedenfalls nur um ein rohes Annäherungsverfahren handelt.

Hat man somit die spezifische Wärme des Verbrennungsproduktes als Temperaturfunktion bestimmt, so kann man den Versuch wiederholen unter Beigabe eines indifferenten Gases G'' bzw. eines Überschusses einer der beiden Komponenten. Alsdann ergeben sich zunächst aus den Gl. (5) und (10) des vorigen Paragraphen andere Werte der Konstanten R_0 und R_1, a und b, während die Wärmetönung Q' der Menge G' des brennbaren Gases proportional bleibt. Auch die durch (1) bestimmte Verbrennungstemperatur ändert sich in T', so dafs wir jetzt an Stelle von (4) die Gleichung

$$(G' + G'')\, c_v + G'''\, c_v''' = \frac{Q'}{T' - T_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4a)$$

erhalten. Hierin ist c_v aus dem ersten Versuche unter Hinzunahme der linearen Abhängigkeit von der Temperatur für die neue Mitteltemperatur $\frac{1}{2}(T' + T_1)$ schon bekannt, so dafs (4a) uns sofort den Wert von c_v''' als spezifische Wärme von G''' für diese Mitteltemperatur bzw. bei bekanntem c_{v0}''' für 0° und Atmosphärendruck und vorausgesetzter linearer Veränderlichkeit diesen Temperaturkoeffizienten α''' liefert. Natürlich ist auch dieses Ergebnis, wie alle anderen so gewonnenen, nur als erste Annäherung zu betrachten, bei der vor allem der Einflufs des spezifischen Volumens nicht zum Ausdruck gelangt.

Nach dem eben geschilderten Verfahren haben zuerst 1883 Mallard und Lechatelier[1]) Versuche angestellt und daraus für Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd für die Molekularwärme, d. h. dem Produkt von c_v mit dem Molekulargewicht μ die einfache Beziehung

$$\mu\, c_v = 4{,}8 + 0{,}0012\, \tau$$

abgeleitet, während sie für Wasserdampf

$$\mu\, c_v = 5{,}61 + 0{,}00656\, \tau$$

und für Kohlensäure

$$\mu\, c_v = 6{,}3 + 0{,}012\, \tau - 0{,}00000354\, \tau^2$$

erhielten. Wegen des aufserordentlichen Wachstums dieser Werte mit der Temperatur wurden dieselben von Fliegner[2]) und Zeuner[3]) angezweifelt, durch neuere Untersuchungen von Langen[4]) (1903) dagegen in der Hauptsache bestätigt. Die Er-

[1]) Mallard et Lechatelier: Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gaseux explosifs. Annales des Mines, t. IV. 1883.

[2]) Fliegner: Die Versuche zur Bestimmung der spez. Wärme der Gase bei hohen Temperaturen. Vierteljahrsschrift der nat. Ges. in Zürich. Bd. 44, 1899.

[3]) Zeuner: Technische Thermodynamik, 1887. Bd. I. S. 141.

[4]) Langen: Untersuchungen über die Drucke, welche bei der Explosion von Wasserstoff und Kohlenoxyd in geschlossenen Gefäfsen entstehen. Dissertation, Rostock 1902.

gebnisse des letzteren werden nach einer Umrechnung von Schreber[1]) durch die folgenden Mittelwerte für μc_v dargestellt.

Temperaturintervall	H_2, O_2, N_2, CO	H_2O	CO_2
0 — 1700° C	6,00	8,83	11,20
0 — 1500° C	5,53	9,88	10,45
Mittelwerte für 0 — 1600° C	5,765	9,355	10,825

Aus diesen Mittelwerten und demjenigen $\mu c_v = 4{,}87$ bei 0° und Atmosphärendruck für die Gase H_2, O_2, N_2 und CO (siehe Tabelle II in § 4) berechnet sich nunmehr die mit Mallard und Lechatelier gut übereinstimmende Formel

$$\mu c_v = 4{,}87 + 0{,}0011\, \tau = 4{,}57 + 0{,}0011\, T,$$

während für Wasserdampf und Kohlensäure Schreber aus den Versuchen von Langen unter Zuhilfenahme des Dulong-Petitschen Gesetzes über die Molekularwärmen die Formeln

$$\mu c_v = 6{,}855 + 0{,}00233\, T$$
$$\mu c_v = 6{,}774 + 0{,}00378\, T$$

ableitet, dieselben aber nur auf hohe Temperaturen beschränkt wissen will. Die Formel für H_2O scheint dabei am unsichersten zu sein, so dafs wir für diesen Körper die obige von Mallard und Lechatelier beibehalten wollen.

Für unsere weiteren Untersuchungen wollen wir nun allgemein

$$c_v = c_0 + \alpha T \quad \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

setzen, worin die Konstanten sich aus den obigen empirischen Formeln durch Division mit den Molekulargewichten ergaben. Für die praktisch in Frage kommenden wichtigsten Gase sind dieselben in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle XXVI.

für	H_2	O_2	N_2	CO	H_2O	CO_2
c_0	2,285	0,143	0,163	0,163	0,212	0,154
α	0,00055	0,000034	0,000039	0,000039	0,000364	0,000086

[1]) Schreber: Zur Berechnung der Vorgänge in Gasmotoren, Dinglers polytechn. Journal 1903, Bd. 318, Heft 28 u. 29.

Die Anwendbarkeit der Gl. (5) mit diesen Konstanten erstreckt sich bis zu Temperaturen von etwa 1700° C oder rd. $T = 2000°$; darüber hinaus hat Langen, wenigstens für Kohlensäure, den Beginn der Dissoziation festgestellt.

Mit (5) schreibt sich nunmehr der Zuwachs des Energieinhaltes der Gewichtseinheit eines Gases

$$A\,d\,U = (c_0 + \alpha T)\,d\,T,$$

woraus durch Integration

$$A\,U = c_0\,T + \frac{\alpha}{2}\,T^2 + A\,U_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

hervorgeht. Haben wir also wieder ein Gemisch von $(1-x)\,G'$ kg Brennstoff, $(1-x)\;G''$ Sauerstoff, $x\,(G' + G'')$ kg Verbrennungsprodukt und G''' indifferenten Gases im Volumen V, so gelten zunächst unverändert die Gleichungen (1) — (6) des vorigen Paragraphen, insbesondere die Zustandsgleichung

$$p_x\,v = (R_0 + R_1\,x)\,T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7),$$

weiterhin aber auch Gl. (7) und (8), während wir für die in denselben enthaltenen Energiewerte nach (6) zu schreiben haben

$$A\,G'\,U' = G'\,c_0'\,T + G'\,\frac{\alpha'}{2}\,T^2 + A\,G'\,U_0'$$

$$A\,G''\,U'' = G''\,c_0''\,T + G''\,\frac{\alpha''}{2}\,T^2 + A\,G''\,U_0''$$

$$A\,G'''\,U''' = G'''\,c_0'''\,T + G'''\,\frac{\alpha'''}{2}\,T^2 + A\,G'''\,U_0'''$$

$$A\,(G' + G'')\,U = (G' + G'')\,c_0\,T + (G' + G'')\,\frac{\alpha}{2}\,T^2 + A\,(G' + G'')\,U_0$$

Damit erhalten wir an Stelle der Gl. (8a) des § 33

$$A\,U_x = \frac{G'\,c_0' + G''\,c_0'' + G'''\,c_0'''}{G' + G'' + G'''}\,T + A\,\frac{G'\,U_0' + G''\,U_0'' + G'''\,U_0'''}{G' + G'' + G'''}$$

$$+ \frac{(G'+G'')\,c_0 - G'\,c_0' - G''\,c_0''}{G' + G'' + G'''}\,x\,T + A\,\frac{(G'+G'')\,U_0 - G'\,U_0' - G''\,U_0''}{G' + G'' + G'''}\,x$$

$$+ \frac{G'\,\alpha' + G''\,\alpha'' + G'''\,\alpha'''}{G' + G'' + G'''}\,\frac{T^2}{2} + \frac{(G' + G'')\,\alpha - G'\,\alpha' - G''\,\alpha''}{G' + G'' + G'''}\,\frac{x\,T^2}{2} \quad (8)$$

Mit den Abkürzungen analog Gl. (10) des vorigen Paragraphen

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{G'c_0'+G''c_0''+G'''c_0'''}{G'+G''+G'''}=a,\quad \frac{G'c_0'+G''c_0''-(G'+G'')c_0}{G'+G''+G'''}=b\\
&A\,\frac{G'U_0'+G'U_0''-(G'+G'')U_0}{G'+G''+G'''}=E,\\
&\text{sowie}\\
&\frac{G'\alpha'+G'\alpha''+G'''\alpha'''}{G'+G''+G'''}=f,\quad \frac{G'\alpha'+G''\alpha''-(G'+G'')\alpha}{G'+G''+G'''}=h
\end{aligned}\right\} \quad . \quad (9),$$

wird aus (8) durch Differentiation

$$A\,dU_x=(a+fT)\,dT-b\,d(xT)-\frac{h}{2}\,d(xT^2)-E\,dx \quad . \quad (8a),$$

oder auch wegen Gl. (7) des vorigen Paragraphen für die Wärmetönung

$$dQ+A\,dL=\left\{E\,dx+b\,d(xT)+\frac{h}{2}\,d(xT^2)-(a+fT)\,dT\right\}\Sigma G \quad (10)$$

Setzt man hierin $dL=p_x\,dv\,\Sigma G$, so bietet es keine weiteren Schwierigkeiten, mit Hilfe von (7) die verschiedenen Zustandsänderungen eines brennbaren Gemisches in derselben Weise zu verfolgen, wie es im letzten Paragraphen geschehen ist. Insbesondere ergibt sich für die Verbrennung bei konstantem Drucke p_1

$$\begin{aligned}Q+Ap_1\,(v-v_1)\,\Sigma G=\Big\{&E+bT+\frac{h}{2}\,T^2-a\,(T-T_1)\\ &-\frac{f}{2}\,(T^2-T_1^2)\Big\}\,\Sigma G \quad \ldots\ldots \quad (10a)\end{aligned}$$

Da nun weiter

$$p_1v=(R_0+R_1)\,T,\qquad p_1v_1=R_0\,T_1$$

ist, so hat man für die bei konstantem Drucke frei werdende Wärme pro 1 kg der Verbrennungsprodukte ΣG

$$\begin{aligned}\frac{Q}{\Sigma G}=E+(b-AR_1)\,T+\frac{h}{2}T^2-(a+AR_0)\,(T-T_1)\\ -\frac{f}{2}\,(T^2-T_1^2) \quad \ldots\ldots \quad (10b)\end{aligned}$$

Findet im speziellen Falle die Verbrennung adiabatisch statt, so verschwindet einfach die linke Seite und die Gleichung gestattet die Bestimmung der Endtemperatur des Reaktionsprodukts.

Als Beispiel wollen wir die Erzeugung von sog. Generatorgas aus Kohlenstoff (Kokes oder Anthrazit) betrachten, wie sie zuerst von E. Meyer[1]) genauer untersucht worden ist. Führen wir in einem Glühofen, dem sog. Generator, der dort aufgeschichteten glühenden Kohle Luft zu, so verbrennt die Kohle, falls die Temperatur 550° C nicht übersteigt, vollständig zu CO_2, bei Temperaturen über 1000° entsteht dagegen fast reines CO, welches mit dem Stickstoff der Luft gemischt das sog. Generatorgas bildet. Kühlt man das Generatorgas auf die äufsere Lufttemperatur wieder ab, so gewinnt man rd. 2400 WE, wie wir schon früher gesehen haben, während durch Abkühlung der CO_2 ca. 8000 WE pro 1 kg C frei werden. Da man nun das Generatorgas für motorische Zwecke noch reinigen mufs, was nur bei niederer Temperatur geschehen kann, so ist die Abkühlung auf die Lufttemperatur in der Tat unvermeidlich, so dafs die Wärmetönung bei der Bildung des CO hierbei stets als verloren anzusehen ist. Mithin steht in demselben pro 1 kg C, den Meyer als Generatorkohlenstoff bezeichnet, nur noch eine Wärmetönung von $W = 8000 - 2400 = 5600$ WE zur Verfügung und der sog. Wirkungsgrad des Generators beträgt im besten Falle, d. h. unter Vernachlässigung etwaiger Verluste durch teilweise vorzeitige Verbrennung zu CO_2

$$\eta = \frac{5600}{8000} = 0{,}7.$$

Die Temperatur T, mit welcher das Gas aus dem Generator entweicht, läfst sich nun leicht berechnen; wenn wir die Wärmetönung bei konstantem Druck und der Temperatur T_1 mit Q_1 bezeichnen, so folgt aus Gl. (10 b)

$$\frac{Q_1}{\Sigma G} = E + (b - AR_1)\, T_1 + \frac{h}{2}\, T_1^2.$$

Anderseits geht aber für die adiabatische Verbrennung bei konstantem Druck (10 b) über in

$$0 = E + (b - AR_1)\, T + \frac{h}{2}\, T^2 - (a + AR_0)\,(T - T_1) - \frac{f}{2}\,(T^2 - T_1^2),$$

und wir erhalten durch Abzug beider Formeln voneinander

$$\frac{Q_1}{\Sigma G} = \left\{a - b + A\,(R_0 + R_1)\right\}(T - T_1) + \frac{f - h}{2}\,(T^2 - T_1^2) \quad (11),$$

oder wegen der Bedeutung der Konstanten nach unserer Gl. (9) sowie nach (5) des vorigen Paragraphen

[1]) E. Meyer: Kraftgasanlagen und Versuche an der Dowson-Gasmotorenanlage der Zentralen Zürichbergbahn. Zeitschr. d. Ver. d. Ingenieure 1895.

$$Q_1 = G'''(c_0''' + AR''')(T - T_1) + G''' \frac{a'''}{2}(T^2 - T_1^2)$$
$$+(\;' + G'')(c_0 + AR)(T - T_1) + (G' + G'')\frac{a}{2}(T^2 - T_1^2)\,. \quad (11\text{ a})$$

Diese Formel, in welcher G' das Kohlegewicht, G'' dasjenige des Sauerstoffes und G''' das des indifferenten Stickstoffes der Verbrennungsluft darstellt, so daſs gerade $G' + G''$ die resultierende Kohlenoxydmenge bedeutet, besagt nur, daſs im erhitzten Generatorgase die gesamte Wärmetönung angehäuft ist.

Für unseren Fall vereinfacht sich (11 a) noch dadurch, daſs die Gaskonstanten des Stickstoffs und des Kohlenoxyds so nahe übereinstimmen, daſs wir von ihren Unterschieden praktisch ganz absehen dürfen. Mit

$$R = R''' = 30{,}2\,, \quad c_0 = c_0''' = 0{,}163\,, \quad a = a''' = 0{,}000039$$

können wir darum auch schreiben

$$\frac{Q_1}{\Sigma G} = 0{,}234\,(T - T_1) + 0{,}00002\,(T^2 - T_1^2) \quad . \; . \; . \quad (11\text{ b})$$

Hierin setzen wir entsprechend einer Temperatur von $\tau_1 = +17^0$, $T_1 = 290^0$; die Gewichtsmenge ΣG dagegen bestimmt sich aus der Überlegung, daſs auf 12 kg C in der Verbindung CO 16 kg O entfallen, während die Luft auf 1 kg O 4 kg N enthält. Somit ist

$$G' = 12\text{ kg}\,, \quad G'' = 16\text{ kg}\,, \quad G''' = 64\text{ kg}\,, \quad \Sigma G = 92\text{ kg}.$$

Auſserdem aber bezieht sich die Wärmetönung 2400 WE bei der Bildung von CO auf 1 kg C, so daſs wir in (11 b)

$$Q_1 = 12 \cdot 2400\text{ WE}$$

einzusetzen haben. Damit schreibt sich dieselbe

$$383 = 0{,}234\,T + 0{,}00002\,T^2$$

und liefert als positive Wurzel die Maximaltemperatur

$$T = 1440^0 \text{ bzw. } \tau = +1167^0\text{ C.}$$

Es würde nun äuſserst unökonomisch sein, das Generatorgas an dieser hohen Temperatur einfach abzukühlen und damit die ganze Verbrennungswärme des C zu CO aufzugeben, so daſs der hier geschilderte sog. Siemens-Generatorprozeſs wohl nur noch selten durchgeführt wird. Als einfachstes Mittel zur Wiedergewinnung der Wärmetönung des CO bietet sich nach dem Vorschlage des Engländers Dowson die Zersetzung von Wasser nach der Gleichung

$$C + H_2O = CO + H_2.$$

Diese Reaktion geht bei Generatortemperaturen von über 1000° C ziemlich rein von statten, während bei niederen Temperaturen entsprechend der Gleichung

$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$$

neben Wasserstoff fast reine Kohlensäure entsteht. Da bei der Verbrennung von 1 kg H_2 zu Wasser, wie wir früher gesehen haben, 34 200 WE frei bzw. bei der Zersetzung der entsprechenden Wassermenge (9 kg) gebunden werden, so wird im ersten Falle, dem sog. Dowsonprozefs, mit 1 kg C, entsprechend der Wärmetönung von 2400 WE eine Wasserstoffmenge von 0,07 kg aus 0,63 kg Wasser erzeugt. Nach der obigen chemischen Gleichung aber entspricht dem Verbrauche von 12 kg C eine Wasserstoffmenge von 2 kg, oder 0,167 kg H_2 pro 1 kg C. Daraus folgt, dafs neben der insgesamt endothermen Reaktion

$$C + H_2O = CO + H_2$$

noch die früher allein betrachtete exotherme

$$2C + O_2 = 2CO$$

zur Deckung des Wärmeverbrauches auf Kosten des Sauerstoffes der Luft sich abspielen mufs, wodurch naturgemäfs wiederum Stickstoff in das Gas gelangt. Insgesamt müssen also, um 0,167 kg H_2 zu bilden, $0{,}167 : 0{,}7 \backsim 2{,}39$ kg C verbrannt werden, wovon nur 1 kg auf die Zersetzung von Wasser nach der ersten Gleichung entfallen. Der Rest von 1,39 kg C erfordert $1{,}39 \frac{16}{12} = 1{,}85$ kg O_2 der Luft, mit einem Stickstoffballast von 7,4 kg. Danach hat das Dowsongas im günstigsten Falle, d. h. wenn die gesamte Wärmetönung des Kohlenstoffs zur Bildung von H_2 verwendet wurde, der Wirkungsgrad des Generators also $\eta = 1$ beträgt, auf 2,39 kg C einen Gehalt an CO von $2{,}39 \left(1 + \frac{16}{12}\right) = 5{,}67$ und folglich eine Zusammensetzung von

5,67 kg CO, 0,167 kg H_2 und 7,4 kg N

oder pro 1 kg C von

2,37 kg CO, 0,07 kg H_2 und 3,1 kg N

mit einem Heizwerte von 8000 WE auf $2{,}37 + 0{,}07 + 3{,}1 = 5{,}54$ kg. Da nun die Gaskonstanten

$$\text{für CO und } N_2, \quad H_2$$
$$R = 30{,}2 \quad , \quad R''' = 422{,}6$$

sind, so folgt für diejenige unseres idealen Generatorgases

$$\frac{\Sigma GR}{\Sigma G} = \frac{30{,}2 \cdot 2{,}37 + 422{,}6 \cdot 0{,}07 + 30{,}2 \cdot 3{,}1}{5{,}54} = 35{,}1,$$

und somit das spezifische Volumen für 0° (d. h. $T = 273°$) und Atmosphärendruck ($p = 10\,333$ kg/qm)

$$v = \frac{35{,}1 \cdot 273}{10\,333} = 0{,}927 \text{ cbm/kg.}$$

Bei einem Heizwerte von 8000 WE pro 5,54 kg ergibt dies einen solchen von

$$W = \frac{8000}{5{,}54 \cdot 0{,}927} = 1557 \text{ WE/cbm.}$$

Ganz entsprechende Betrachtungen gelten naturgemäfs auch für die bei niederer Temperatur unter Verbrennung des C zu CO_2 sich vollziehende Bildung des Wassergases, woraus schliefslich folgt, dafs man auch mit einer Mischung beider Gasarten, wie sie praktisch sich wohl immer einstellen wird, einen sehr guten Generatorwirkungsgrad erzielen kann. Bezüglich weiterer Ausführungen über diesen praktisch hochwichtigen Gegenstand mufs auf die oben angeführte grundlegende Abhandlung E. Meyers verwiesen werden.

§ 35. Die Entropieänderung bei der Verbrennung und der Verwandlungswert der Wärmetönung.

Die Einführung der Entropie. Die Dissoziation und der Dissoziationsgrad. Das chemische Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage. Der Verwandlungswert der Wärmetönung.

In unseren Betrachungen über chemische Reaktionen haben wir die Entropie bisher ganz aus dem Spiele gelassen; obwohl deren Änderung nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmelehre zweifellos für die Umwandlung der Wärmetönung in Arbeit von ausschlaggebender Bedeutung sein mufs. Wir werden uns bei dem Versuche, diese Beziehungen aufzudecken, wie in den letzten Paragraphen auf gasförmige Körper beschränken, da nur für diese die Gleichungen einigermafsen exakt aufgestellt werden können. Definieren wir die Entropiezunahme der Gewichtseinheit eines Gases, wie früher durch die Gleichung

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + AR\frac{dv}{v},$$

so folgt hieraus mit (5) des vorigen Paragraphen

$$dS = (c_v + \alpha T)\frac{dT}{T} + AR\frac{dv}{v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1),$$

so dafs wir auch für die Entropie selbst unter Einführung einer zunächst unbestimmt bleibenden Konstanten S_0

$$S = c_0 \lg n\, T + a\, T + A R \lg v + S_0 \quad . \; . \; . \quad (1a)$$

schreiben können. Bezeichnen wir nun die einzelnen Entropiewerte der Gewichtseinheiten unserer Körper G' G'' G''' bzw. des Verbrennungsproduktes $G' + G''$ mit S' S'' S''' und S, so folgt zunächst für unser Gemisch nach der Verbrennung von $x\,G'$ kg Brennstoff analog Gl. (8) § 33

$$S = \frac{G'S' + G'S'' + G'''S'''}{G' + G'' + G'''} + x\frac{(G' + G'')S - G'S' - G''S''}{G' + G'' + G'''} \quad (2),$$

oder unter Einführung von (1a) mit den entsprechenden Indizes

$$S = \frac{G'c_0' + G''c_0'' + G'''c_0'''}{G' + G'' + G'''} \lg n\, T + \frac{G'S_0' + G''S_0'' + G'''S_0'''}{G' + G'' + G'''}$$

$$+ \frac{G'a' + G''a'' + G'''a'''}{G' + G'' + G'''} T + A\frac{G'R' \lg n\, v' + G''R'' \lg n\, v'' + G'''R''' \lg n\, v'''}{G' + G'' + G'''}$$

$$+ \frac{(G' + G'')c_0 - G'c_0' - G''c_0''}{G' + G'' + G'''} x \lg n\, T + \frac{(G' + G'')S_0 - G'S_0' - G''S_0''}{G' + G'' + G'''} x$$

$$+ \frac{(G' + G'')a - G'a' - G''a''}{G' + G'' + G'''} x\, T$$

$$+ A\frac{(G' + G'')R \lg n\, v - G'R' \lg n\, v' - G''R'' \lg n\, v''}{G' + G'' + G'''} x \quad . \; . \; . \; . \quad (2a)$$

Diese Gleichung enthält neben Termen mit den Konstanten (9) § 34 noch einige neue Glieder, von denen sich diejenigen mit den spezifischen Volumen durch Einführung des allen Körpern gemeinsamen Gesamtvolumen

$$V = (1 - x)G'v' = (1 - x)G''v'' = x(G' + G'')v = G'''v''' \quad . \quad (3)$$

transformiert werden können. Wir erhalten so

$$G'R' \lg n\, v' + G''R'' \lg n\, v'' + G'''R''' \lg n\, v'''$$

$$= G'R' \lg n \frac{V}{(1 - x)G'} + G''R'' \lg n \frac{V}{(1 - x)G''} + G'''R''' \lg n \frac{V}{G'''}$$

$$= (G'R' + G''R'' + G'''R''') \lg n\, V - (G'R' + G''R'') \lg n (1 - x)$$

$$- G'R' \lg n\, G' - G''R'' \lg n\, G'' - G'''R''' \lg n\, G'''$$

und

$$\begin{aligned}(G'+G'')R\,\mathrm{lgn}\,v - G'R'\,\mathrm{lgn}\,v' - G''R''\,\mathrm{lgn}\,v'' \\ = \{(G'+G'')R - G'R' - G''R''\}\,\mathrm{lgn}\,V \\ -(G'+G'')R\,\mathrm{lgn}\,x + (G'R'+G''R'')\,\mathrm{lgn}(1-x) \\ -(G'+G'')R\,\mathrm{lgn}(G'+G'') + G'R'\,\mathrm{lgn}\,G' + G''R''\,\mathrm{lgn}\,G''.\end{aligned}$$

Führen wir nun noch die Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned}\frac{G'S_0'+G''S_0''+G'''S_0'''}{G'+G''+G'''} = S_a, \quad \frac{(G'+G'')S_0 - G'S_0' - G''S_0''}{G'+G''+G'''} = S_b \\ \frac{(G'+G'')R}{G'+G''+G'''} = R_2, \quad \frac{G'R'+G''R''}{G'+G''+G'''} = R_3 \\ \frac{G'R'\,\mathrm{lgn}\,G' + G''R''\,\mathrm{lgn}\,G'' + G'''R'''\,\mathrm{lgn}\,G'''}{G'+G''+G'''} = R_5 \\ \frac{(G'+G'')R\,\mathrm{lgn}(G'+G'') - G'R'\,\mathrm{lgn}\,G' - G''R''\,\mathrm{lgn}\,G''}{G'+G''+G'''} = R_4\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

neben den schon in den vorigen Paragraphen benutzten

$$\frac{G'R'+G''R''+G'''R'''}{G'+G''+G'''} = R_0, \quad \frac{(G'+G'')R - G'R' - G''R''}{G'+G''+G'''} = R_1 \quad (4\,\mathrm{a})$$

ein, so wird aus (2a) mit (9) § 34

$$\begin{aligned}S = S_a + a\,\mathrm{lgn}\,T + fT - bx\,\mathrm{lgn}\,T - hxT + S_b x - AR_4 x - AR_5 \\ + AR_0\,\mathrm{lgn}\,V + AR_1 x\,\mathrm{lgn}\,V - AR_2 x\,\mathrm{lgn}\,x - AR_3(1-x)\,\mathrm{lgn}(1-x \quad (2\mathrm{b})\end{aligned}$$

Für $x = 0$ und $x = 1$ verschwinden die mit R_2 und R_3 behafteten Glieder, so dafs wir für die vollständige Verbrennung, beginnend mit der Temperatur T_1 und dem Volumen V_1 bis T, V eine Entropieänderung erhalten im Betrage von

$$\begin{aligned}S - S_1 = a\,\mathrm{lgn}\frac{T}{T_1} + f(T - T_1) - b\,\mathrm{lgn}\,T - hT \\ + S_b - AR_4 + A(R_0 + R_1)\,\mathrm{lgn}\,V - AR_0\,\mathrm{lgn}\,V_1 \quad . \quad . \quad (2\mathrm{c})\end{aligned}$$

Bedeutet nun ΔS_1 die Entropieänderung während der Verbrennung bei konstanter Anfangstemperatur T_1 und konstantem Anfangsvolumen V_1, so folgt aus (2c)

$$\Delta S_1 = -b\,\mathrm{lgn}\,T_1 - hT_1 + AR_1\,\mathrm{lgn}\,V_1 + S_b - AR_4$$

oder nach Abzug von (2c)

$$S - S_1 = \Delta S_1 + (a-b)\,\mathrm{lgn}\frac{T}{T_1} + (f-h)(T-T_1) + A(R_0+R_1)\,\mathrm{lgn}\frac{V}{V_1} \quad (5)$$

Dafür können wir aber auch mit Rücksicht auf die Bedeutung der Koeffizienten a, b, f, h, R_0 und R_1 schreiben

$$\begin{aligned}(S - S_1 - \varDelta S_1)\,\Sigma G = & \left\{G''' c_0''' + (G' + G'')c_0\right\} \lg n \frac{T}{T_1} \\ + & \left\{G''' a''' + (G' + G'')\,a\right\}(T - T_1) \\ + A & \left\{G''' R''' + (G' + G'')\,R\right\} \lg n \frac{V}{V_1} \quad (5a)\end{aligned}$$

Für den Fall, daſs kein indifferentes Gas vorhanden, also $G''' = 0$ ist, vereinfacht sich diese Gleichung mit $\Sigma G = G' + G''$ noch in

$$S - S_1 - \varDelta S_1 = c_0 \lg n \frac{T}{T_1} + a(T - T_1) + AR \lg n \frac{V}{V_1} \quad (5b).$$

In allen diesen Formeln haben wir neben solchen Konstanten, welche aus denen der Komponenten und der Verbindung sich berechnen lassen, eine neue Konstante $\varDelta S_1$, welche nur aus einer bekannten Entropiedifferenz bestimmt werden kann. Da nun unmittelbare Messungen der Entropie überhaupt nicht möglich sind, so bleibt nur die Ableitung der Differenz aus einer Wärmetönung W bei vorgelegter Temperatur T übrig. Diese verläuft aber im allgemeinen irreversibel, so daſs hierauf die bekannte Beziehung für umkehrbare Vorgänge $dQ = T\,dS$ nicht mehr gültig ist, wie Stodola[1]) zuerst in der technischen Literatur hervorgehoben hat. Erst wenn wir die Temperatur so weit steigern, daſs das Verbrennungsprodukt zu dissoziieren beginnt, haben wir eine umkehrbare Zustandsänderung vor uns, auf die wir noch etwas eingehen müssen.

Eine chemische Reaktion findet ihr natürliches Ende, wenn eine der hierzu nötigen Komponenten als solche verschwindet, d. h. vollständig in die Verbindung eingegangen ist. Indessen kann die Reaktion auch durch Steigerung der Temperatur unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen zum Stillstande gebracht werden, so daſs in diesem Falle Moleküle der Komponenten und der Verbindung ohne weitere Reaktion nebeneinander bestehen oder, wie man wohl auch sagt, sich im chemischen Gleichgewicht befinden. Erhitzt man umgekehrt die schon

[1]) Stodola, Die Kreisprozesse der Gasmaschine, Zeitschrift d. Ver. d. Ingenieure 1898.

vollendete Verbindung auf diese Temperatur, so zerfällt sie erfahrungsgemäfs teilweise in ihre Komponenten, ein Vorgang, den man als Dissoziation bezeichnet. Der Gleichgewichtszustand eines Reaktionsgemisches kann demnach auf zweierlei Wegen erreicht werden, je nachdem man von den Komponenten oder von der vollendeten Verbindung ausgeht. Man denkt sich darum auch während dieses Zustandes die beiden Vorgänge, d. h. die Verbindung von Molekülen der Komponenten und den Zerfall schon verbundener Moleküle gleichzeitig derart nebeneinander bestehend, dafs sie sich in ihrer Gesamtwirkung aufheben und schreibt, um dies anzudeuten, z. B. für den Gleichgewichtszustand von Kohlenoxydknallgas und Kohlensäure

$$2\,CO + O_2 \rightleftarrows 2\,CO_2.$$

Die geringste Wärmezufuhr oder Entziehung hat hierbei einen weiteren Zerfall bzw. eine Verbindung von Molekülen zur Folge, welche demnach im chemischen Gleichgewichte durchaus umkehrbar verläuft. Es fragt sich nun, ob zwischen der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches und den äufseren Bedingungen eine feste Beziehung besteht. Um zu einer solchen wenigstens für Gase zu gelangen, denken wir uns wieder ein Gemisch von zwei Komponenten G' und G'', von denen der Bruchteil x in die Verbindung eingegangen ist, während ein indifferentes Gas G''' daneben unverändert bleibt. Alsdann gelten hierfür die Gleichungen des vorigen Paragraphen, insbesondere die Formeln (7) und (10) sowie unsere Formeln (2) bzw. (2b). Befindet sich das Gemisch gerade im chemischen Gleichgewicht, so tritt wegen der Umkehrbarkeit der Wärmezu- oder Abfuhr dQ in diesem Zustande noch die hierfür gültige Entropiedefinition $dQ = T dS \cdot \Sigma G$ hinzu, die wir auch mit Rücksicht auf das Vorzeichen der Wärmetönung in Gl. (10) § 34 für eine unendlich kleine Änderung von x in der Form

$$\frac{1}{T}\frac{\partial Q}{\partial x} + \frac{\partial S}{\partial x}\Sigma G = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6)$$

schreiben dürfen Den partiellen Differentialquotienten wählen wir, um anzudeuten, dafs wir aufser x keine der beiden andern Variabelen T und V, welche in die Gleichungen für die Wärmetönung und die Entropie eingehen, ändern wollen. Es sei gleich hier bemerkt, dafs, wenn wir an Stelle von V den Gesamtdruck

p_x einführen und konstant halten würden, dies am Ergebnisse unserer Untersuchung, welche sich nur auf einen festgelegten Gleichgewichtszustand bezieht, nichts ändern, sondern nur die Rechnung etwas verwickelter gestalten würde.

Aus Gl. (10) § 34 folgt nunmehr

$$\frac{1}{T}\frac{\partial Q}{\partial x} = \left(\frac{E}{T} + b + \frac{h}{2}\ T\right) \Sigma G \quad . \ . \ . \ . \ (7)$$

und aus (2b)

$$\frac{\partial S}{\partial x} = - b \lg n\, T - h\, T + (S_b - AR_4) + A\, R_1 \lg n\, V$$
$$- A\, R_2 (\lg n\, x + 1) + A\, R_3 (\lg n\, (1 - x) + 1) \ . \ . \ (8).$$

Damit aber schreibt sich unsere Bedingungsgleichung (6) für die Umkehrbarkeit der elementaren Zustandsänderung

$$\frac{E}{T} - b (\lg n\, T - 1) - \frac{h}{2} T + S_b - A\, R_4 + A\, R_1 \lg n\, V$$
$$= A R_2 (\lg n\, x + 1) - A\, R_3 (\lg n\, (1 - x) + 1) \ . \ . \ (9).$$

In Verbindung mit der Zustandsgleichung des Gemisches

$$p_x V = (R_0 + R_1 x)\ T \Sigma G \quad . \ . \ . \ . \ . \ (10)$$

können wir nun aus (9), wenn alle darin vorkommenden Konstanten gegeben sind, den Bruch x für einen Gleichgewichtszustand bei T und V_1 bzw. T und p_x berechnen. Umgekehrt bieten die Gl. (9) und (10) die Möglichkeit, bei bekanntem x die auf andere Weise nicht zu ermittelnde Gröfse S_b zu bestimmen. Die Gröfse x ist nun allerdings ebenfalls nicht direkt beobachtbar, sie ergibt sich aber für ein teilweise dissoziiertes Gemisch aus (10) durch gleichzeitige Messung von p_x und T bei bekannten V.

Aus den Formeln (9) und (10) erkennt man somit, dafs in einem Gemisch von der Zusammensetzung G', G'' und G''' im Dissoziationszustande bei der Temperatur T und dem Volumen V bzw. dem Drucke p_x nur ein ganz bestimmter Bruchteil x in Form der Verbindung existieren kann, während der Rest $1 - x$, den man wohl auch als den Dissoziationsgrad bezeichnet, aus Molekülen der Komponenten besteht.

Weiterhin gestattet die Gl. (9) noch eine erhebliche Vereinfachung, zu der wir gelangen, wenn wir abkürzungsweise

$$A f(T) = \frac{E}{T} - b(\lg n\, T - 1) - \frac{h}{2} T + S_b - A R_4 - A(R_2 - R_3) \quad (11)$$

setzen und dementsprechend schreiben

$$R_3 \lg n(1-x) - R_2 \lg n\, x + R_1 \lg n\, V + f(T) = 0 \quad . \quad (9a)$$

Führen wir nun die Partialdrücke der Komponenten und der Verbindung durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} p\,V &= (G' + G'')\, x\, R\, T \\ p'\,V &= G'(1-x)\, R'\, T \\ p''\,V &= G''\,(1-x)\, R''\, T \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (12)$$

ein, so geht (9a) mit Rücksicht auf Gl. (10) § 34, also

$$R_2 = \frac{(G' + G'')\, R}{\Sigma G}, \quad R_3 = \frac{G'\, R' + G''\, R''}{\Sigma G} \quad . \; . \quad (13),$$

und mit

$$\frac{(G' + G'')\, R - G'\, R' - G''\, R''}{\Sigma G} = R_1 \quad . \; . \; . \quad (14)$$

über in

$$G'R' \lg n\, p' + G''R'' \lg n\, p'' - (G' + G'')\, R \lg n\, p + \{R_1 \lg n\, T + f(T)\}\, \Sigma G$$
$$- G'R' \lg n\, G'R' + G''R'' \lg n\, G''R'' - (G' + G'')\, R \lg n\, (G' + G'')\, R = 0 \quad (9b)$$

Ist dann n die Zahl der Moleküle des vollständigen Reaktionsproduktes mit dem Molekulargewichte μ, n' und n'' diejenige der freien Konponenten mit den Molekulargewichten μ' und μ'', so hat man auch, da laut Voraussetzung die Mengen G' und G'' gerade in der vollständigen Verbindung $G' + G''$ aufgehen,

$$\left.\begin{aligned} G' + G'' &= n\,\mu \\ G' = n'\,\mu', \quad G'' &= n''\,\mu'' \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (15)$$

Haben wir es mit einem vollkommenen Gase zu tun, was für den Fall der Dissoziation von Verbrennungsprodukten wegen der hohen Temperaturen mit grofser Annäherung zutrifft, so ist weiter nach einem in § 2 gewonnenen Satze

$$\mu\, R = \mu'\, R' = \mu''\, R'' \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (16),$$

also

$$\left.\begin{aligned} G'\, R' &= n'\,\mu'\, R' = n'\,\mu\, R \\ G''\, R'' &= n''\,\mu''\, R'' = n''\,\mu\, R \\ (G' + G'')\, R &= n\,\mu\, R \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \; . \quad (16a)$$

Damit aber folgt aus (9b) unter Einführung der leicht verständlichen Konstanten C

$$n' \lg n\, p' + n'' \lg n\, p'' - n \lg n\, p = \frac{C - \{R_1 \lg n\, T + f(T)\} \Sigma G}{\mu R}$$

oder kürzer

$$\frac{p'^{n'} p''^{n''}}{p^n} = \varphi(T) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Diese Beziehung zwischen den Partialdrücken eines im chemischen Gleichgewicht befindlichen Gasgemisches wurde zuerst von den Norwegern Guldberg und Waage (1867) aufgestellt und ist in der Literatur über physikalische Chemie als das Massenwirkungsgesetz für das chemische Gleichgewicht bekannt. Es liegt auf der Hand, dafs man dasselbe sofort auch auf verwickeltere Reaktionen, als wir sie im Auge hatten, ausdehnen kann, da einfach jedem selbständig existenzfähigen Körper in der Gl. (9a) ein Glied von der Form $R \lg n\, x$ und in (17) ein Partialdruck entspricht. Man schreibt demnach diese Formel für die Komponenten $G'\, G''\, G'''$ usf. mit den Reaktionsprodukten $G_1\, G_2\, G_3$ usw., wobei nur $G' + G'' + G''' + \ldots = G_1 + G_2 + G_3 + \ldots$ ist, in der Form

$$\frac{p'^{n'} p''^{n''} p'''^{n'''} \cdots p^{(k)^{n^{(k)}}}}{p_1^{n_1} p_2^{n_2} p_3^{n_3} \cdots p_k^{n_k}} = \varphi(T) \quad . \quad . \quad . \quad (17a)$$

Die indifferenten Bestandteile beeinflussen hierin nur die Konstanten der Funktion φ, während ihre Partialdrücke mit denselben Exponenten sich im Zähler und Nenner der linken Seite von (17a) aufheben.

Die Funktion φ kann alle Werte zwischen 0 und ∞ annehmen, je nachdem im äufsersten Falle der Partialdruck der Komponenten oder derjenige der Verbindung verschwindet. Nach Gl. (9) heifst das nichts anderes, als dafs bei der absoluten Temperatur $T = 0$ gerade die Verbindung ohne Gegenwart der Komponenten, d. h. für $x = 1$ vor dem Zerfall steht, und dafs der Zerfall im chemischen Gleichgewicht erst bei $T = \infty$ mit $x = 0$ vollendet ist. Da nun diese Grenzwerte der Temperatur unerreichbar sind, so folgt, dafs man auch eine Verbindung

auf vollkommen umkehrbarem Wege praktisch nicht aus ihren reinen Komponenten herstellen kann. Abgesehen davon, dafs es höchst zweifelhaft ist, ob in diesen extremen Fällen unsere Voraussetzungen noch zutreffen, hat dieses Ergebnis für den wirklichen Verlauf von Reaktionen kaum irgendwelche Bedeutung, wenigstens in Bezug auf die tieferen Temperaturen, da bei diesen das chemische Gleichgewicht nur ganz minimale Mengen der Komponenten zuläfst.

Hierüber gibt eine kleine Tabelle[1]) Aufschlufs, welche Le Chatelier (1886) auf Grund einer Beobachtung von Deville über den Zerfall von Kohlensäure berechnet hat. Derselbe beträgt hiernach in Bruchteilen $(1 - x)$ der Gesamtmasse:

Tabelle XXVII.

Temperaturen ca.	Für Drucke in Atm.			
	0,01	1	10	100
1000° C	0,007	0,0006	0,0003	0,00015
2000° »	0,40	0,04	0,030	0,025
3000° »	0,94	0,40	0,210	0,10
4000° »	0,97	0,63	0,45	0,25

Anderseits hat neuerdings O. Hahn[2]) die Funktion $A f(T)$ siehe Gl. (11), für ein Gemisch (sog. Wassergas)

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

empirisch bestimmt und dafür den Ausdruck

$$-\frac{2232}{T} - 0{,}08463 \lg n\, T - 0{,}0002203\, T + C$$

im Temperaturintervalle von 686 bis 1405° C bei atmosphärischem Druck aufgestellt.

Wenn es nun auch keine Schwierigkeiten bietet, derartige Berechnungen für alle solche Körper, für welche ein Dissoziationsgrad bei bestimmter Temperatur und gegebenem Drucke bekannt ist, mit unserer Gl. (9) durchzuführen, so mufs doch an dieser Stelle angesichts der grofsen Unsicherheit derartiger Beobachtungen bei höheren Temperaturen hiervon ab-

[1]) Nernst: Theoretische Chemie, 2. Aufl. 1898, S. 416.

[2]) O. Hahn: Beiträge zur Thermodynamik des Wassergases Zeitschr. f. phys. Chemie 1903. Bd. XLIV. Heft 5.

gesehen werden. Wir müssen uns vielmehr mit der Tatsache begnügen, dafs derartige Beobachtungen uns die Bestimmung der Konstanten $(S_b - A R_4)$ aus (9) gestatten, womit auch die Entropiezunahme Gl. (2c) für die vollständige Verbrennung bei konstanter Temperatur gegeben ist. Dann aber läfst sich auch die Frage nach dem Verwandlungs- oder Arbeitswert der Wärmetönung wenigstens prinzipiell beantworten, wie es schon Stodola a. a. O. (1898) getan hat, ohne dafs wir den Arbeitsprozefs im einzelnen zu verfolgen brauchen.

Wir müssen von demselben nur nach dem zweiten Hauptsatze verlangen, dafs die Entropiesumme aller daran beteiligten Körper vor Beginn desselben mit derjenigen nach seinem Ablauf identisch ist. Da nun die Entropie S des Reaktionsproduktes bei derselben Temperatur T_1 und dem gleichen Drucke gröfser ist als die Entropiesumme S_1, so mufs durch Hinzunahme eines neuen Körpers diese Entropiezunahme ausgeglichen werden, so zwar, dafs dem der chemischen Reaktion unterworfenen System Wärme bei der Temperatur T_1 entzogen wird. Nennen wir diese Wärme Q_1, die wir uns etwa auf verdunstendes Kühlwasser übertragen denken, so lautet die Bedingung für die Gleichheit der Entropie des Gesamtsystems vor und nach dem Prozesse

$$S - S_1 - \frac{Q_1}{T_1} = 0 \quad \ldots\ldots \quad (18)$$

Hierin kennen wir $S - S_1$ aus Gl. (2c), so dafs durch (18) die während des Prozesses bei der Temperatur T_1 abzuführende Wärme Q_1 bestimmt ist. Anderseits ist aber diese Wärme vermehrt um die während des Prozesses frei gewordene Arbeit $A L_m$ identisch mit der Energieabnahme $A(U_1 - U)$ des der Reaktion unterworfenen Körpersystems, welches sich aus Gl. (10) des vorigen Paragraphen berechnet. Wir haben also für die Bestimmung der Arbeit die weitere Gleichung

$$Q_1 + A L_m = A(U_1 - U)$$

oder auch

$$A L_m = A(U_1 - U) - Q_1 \quad \ldots\ldots \quad (19),$$

wofür wir auch mit (18) schreiben dürfen

$$A L_m = A(U_1 - U) - T_1(S - S_1) \quad \ldots \quad (20)$$

Diesen maximalen Arbeitswert unseres Systems bezeichnet man nach Helmholtz wohl auch als die freie Energie desselben, während $T_1 (S - S_1)$ die gebundene Energie darstellt, welche nach Ablauf des Prozesses in Form von Wärme zerstreut ist. Da nun $A (U_1 - U)$ als gesamte Wärmetönung bei isothermer Reaktion mit der disponiblen Energie identisch ist, so ergibt sich aus (20) der Verwandlungswert dieser chemischen Energie zu

$$\eta = \frac{L}{U_1 - U} = 1 - \frac{T_1 (S - S_1)}{A (U_1 - U)} \quad . \quad . \quad . \quad (21),$$

also $\eta < 1$, d. h. es ist auch im günstigsten Falle nicht möglich, die gesamte Wärmetönung einer chemischen Reaktion in Arbeit umzusetzen.

Die Gl. (20) spielt übrigens eine große Rolle in der Theorie der galvanischen Elemente, in denen in der Tat chemische Reaktionen auf umkehrbarem Wege sich abspielen, wobei die freie Energie in Form von Elektrizität auftritt.

§ 36. Theorie der Verbrennungsmotoren.

Die Arbeitsweise der Explosions- und Gleichdruckmotoren. Der Verwandlungswert der Wärmetönung in beiden. Der Einfluß der Kompression auf den Verwandlungswert. Der Gasmotor und die Versuche von E. Meyer. Der Dieselmotor.

Kolbenmaschinen, in deren Arbeitszylinder Verbrennungsvorgänge derart stattfinden, daß die dabei frei werdende Energie teilweise sofort in mechanische Arbeit umgesetzt und auf den Kolben übertragen wird, bezeichnen wir nach Güldner[1]) allgemein als Verbrennungsmotoren, während Zeuner hierfür zum Unterschiede von den früher behandelten Heißluftmaschinen mit äußerer Wärmezufuhr den Namen Feuerluftmaschinen vorgeschlagen hat. Findet im besonderen die Verbrennung explosionsartig, d. h. sehr rasch bei nahezu konstantem Volumen dann statt, wenn der Kolben im toten Punkte steht, so spricht man von einem Explosions- oder

[1]) Güldner: »Entwerfen und Berechnen der Verbrennungsmotoren«, Berlin 1903.

Verpuffungsmotor im Gegensatz zu den Gleichdruckmotoren, bei denen die Verbrennung allmählich während eines längeren Kolbenweges vor sich geht. Im ersten Falle nimmt die Maschine schon das zur Verbrennung fertige Gemisch von Brennstoff und Luft auf, während im zweiten der Brennstoff (hier nur in flüssiger Form) der vorher allein im Zylinder vorhandenen Luft zugeführt wird.

Beide Maschinengattungen, für welche die Ottosche Gasmaschine und der sog. Dieselmotor typisch sind, arbeiten vorzugsweise im Viertakt, d. h. auf eine Periode des Ansaugens brennbaren Gemisches oder reiner Luft folgt eine Kompression, darauf die Verbrennung, beim Verpuffungsmotor eingeleitet durch eine Zündflamme oder einen elektrischen Funken, beim Gleichdruckmotor dagegen durch Einführung des Brennstoffes in die infolge der Verdichtung erhitzte Luft. Unmittelbar an die Verbrennungsperiode schliefst sich die Expansion des Reaktionsproduktes bis auf das Hubvolumen des Zylinders, worauf das verbrauchte Gas durch Hinausschieben in die Atmosphäre entfernt wird, um für die Verbrennungsluft des neuen Arbeitsprozesses Raum zu schaffen. In Fig. 108 sind Indikator diagramme der beiden Gattungen von Verbrennungsmotoren dargestellt, welche noch heute wenigstens für kleine und mittlere Leistungen (unter 100 PS) einfachwirkend ausgeführt werden. Aus diesem Diagramm erkennt man sofort, dafs sich die indizierte Arbeit als Differenz eines positiven und eines wenn auch nur unerheblichen negativen Betrages zusammensetzt, der durch die praktisch unvermeidliche Druckdifferenz beim Hinausschieben und beim Ansaugen entsteht. Ein Kreisprozefs im gewöhnlichen Sinne ist der Arbeitsvorgang in den Verbrennungsmotoren nicht,

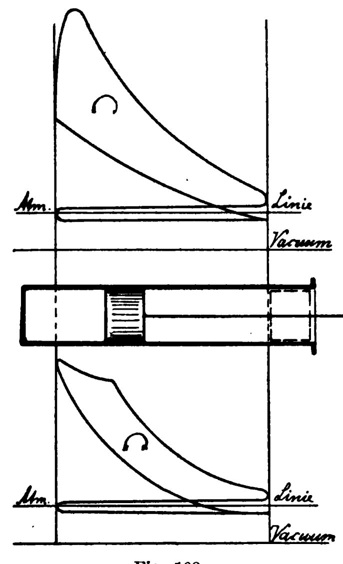


Fig. 108.

da das Gasgemisch beim Verlassen des Zylinders, auch wenn wir von der oben erwähnten Druckdifferenz absehen, im allgemeinen nicht die Temperatur besitzt, mit der die Verbrennungsluft und der Brennstoff aufgenommen werden und vor allem einen ganz anderen Körper darstellt, der nicht auf demselben Wege wieder zurückverwandelt werden kann. Für die rechnerische Verfolgung des Arbeitsvorgangs erwächst hieraus indessen solange keine Schwierigkeit, als es gestattet ist, auf das Gasgemisch vor und nach der Verbrennung die in § 34 entwickelten Formeln anzuwenden, in denen der Veränderlichkeit der spezifischen Wärme schon Rechnung getragen ist. Der ganze Vorgang verläuft alsdann unter der Annahme, daſs während desselben keine Wärme von auſsen zu- oder abgeführt wird, zwischen zwei Adiabaten, von denen die eine dem Gemisch vor der Verbrennung ($x = 0$), die andere dem verbrannten Gemische ($x = 1$) zugehört. Beide Adiabaten sind durch das Hubvolumen V_1 des Arbeitszylinders begrenzt, siehe Fig. 109. Das Verbrennungsgemisch ΣG bzw. die Verbrennungsluft werde nunmehr mit atmosphärischem Drucke p_1 und der Temperatur T_1 angesaugt, dann auf der Adiabate $x = 0$ bis $p_2 T_2$ in dem schädlichen Raum V_2 verdichtet, worauf die Verbrennung eingeleitet wird, nach deren Ablauf der Druck p_3 und die Temperatur T_3 erreicht sind. Durch Expansion auf der Adiabate $x = 1$ sinken beide Werte auf $p_4 T_4$ herab, worauf durch Öffnung des Auslaſsorgans im Totpunkte plötzlich der Atmosphärendruck p_1 sich einstellt, gegen den das Verbrennungsgemisch schlieſslich vom Kolben hinausgeschoben wird.

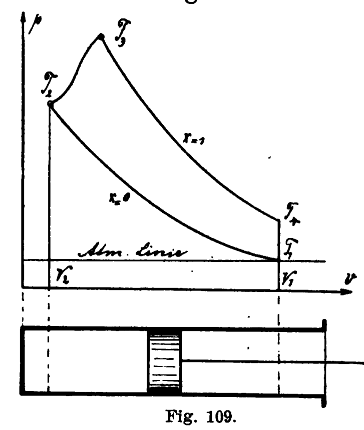


Fig. 109.

Für die Untersuchung aller dieser Zustandsänderungen gehen wir nun von Gl. (10) § 34 aus, welche lautete

$$\frac{dQ + AdL}{\Sigma G} = E dx + b\, d(xT) + \frac{h}{2}\, d(xT^2) - (a + fT)\, dT \quad (1),$$

während gleichzeitig die Zustandsgleichung

$$pv = (R_0 + R_1 x) T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

gilt. Die Bedeutung der Konstanten dieser Formeln ist aus Gl (9) § 34 sowie Gl. (5) § 33 ersichtlich. Für das noch unverbrannte Gemisch haben wir hieraus mit $x = 0$ und $dx = 0$

$$\frac{dQ + AdL}{\Sigma G} = -(a + fT)\, dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1a)$$

$$pv = R_0 T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2a)$$

für das Gemisch nach der Verbrennung dagegen mit $x = 1$, $dx = 0$

$$\frac{dQ + AdL}{\Sigma G} = (b - a)\, dT + (h - f)\, T dT \quad . \quad . \quad (1b)$$

$$pv = (R_0 + R_1)\, T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2b)$$

Die Gl. (1a), (2a) gelten für die Zustandsänderung zwischen $p_1 T_1$ und $p_2 T_2$, die Formeln (1b), (2b) zwischen $p_3 T_3$ und $p_4 T_4$, während wir für die zwischen $p_2 T_2$ und $p_3 T_3$ sich abspielende Verbrennung auf die Gl. (1) und (2) selbst zurückgreifen müssen. Für alle diese Zustandsänderungen ist im Idealfalle $dQ = 0$ und

$$dL = p\, dV = p\, dv\, \Sigma G \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

zu setzen. Für den plötzlichen Druckabfall $p_4 - p_1$ des verbrannten Gases nach Abschlufs der Expansion gilt wegen der unvollständigen Arbeitsleistung die Strömungsformel

$$dL = d(pV) = d(pv)\, \Sigma G = (R_0 + R_1)\, \Sigma G\, dT \quad . \quad . \quad (4),$$

so dafs wir aus (1b) mit $dQ = 0$ auch erhalten

$$A\,(R_0 + R_1)\, dT = (b - a)\, dT + (h - f)\, T dT.$$

Diese Formel erfordert aber, da $R_0 + R_1$ mit $(b - a) - (h - f)\, T$ nicht übereinstimmen kann, das Verschwinden von dT, d. h. das verbrannte Gas erleidet bei der Abdrosselung von p_4 auf p_1 keine Temperaturänderung und tritt mit T_4 unter atmosphärischem Drucke p_1 aus dem Zylinder ins Freie. Bei der Mischung mit der atmosphärischen Luft gibt es somit eine der Temperaturdifferenz $T_4 - T_1$ entsprechende Wärme an diese ab, welche auch als Wärmeabfuhr beim Arbeitsprozefs aufgefafst werden kann.

Die während derselben gewonnene Gesamtarbeit L setzt sich nunmehr zusammen aus den Einzelarbeiten auf den Wegen $T_1 T_2$, $T_2 T_3$ und $T_3 T_4$, welche wir mit L_{12}, L_{23}, L_{34} bezeichnen wollen. Durch Integration von (1a) erhalten wir mit $dQ = 0$

$$\frac{A L_{12}}{\Sigma G} = -a(T_2 - T_1) - \frac{f}{2}(T_2^2 - T_1^2) \quad . \quad . \quad . \quad (5),$$

weiter durch Integration von (1) zwischen den Grenzen T_2, $x = 0$ und T_3, $x = 1$ mit $dQ = 0$

$$\frac{A L_{23}}{\Sigma G} = E + b T_3 + \frac{h}{2} T_3^2 - a(T_3 - T_2) - \frac{f}{2}(T_3^2 - T_2^2) \quad (6),$$

und schliefslich aus (1b)

$$\frac{A L_{34}}{\Sigma G} = (b - a)(T_4 - T_3) + \frac{h - f}{2}(T_4^2 - T_3^2) \quad . \quad . \quad (7)$$

Aus der Addition dieser drei Gleichungen folgt sodann

$$\frac{A L}{\Sigma G} = E + b T_4 + \frac{h}{2} T_4^2 - a(T_4 - T_1) - \frac{f}{2}(T_4^2 - T_1^2) \quad . \quad (8)$$

Fassen wir, wie am Schlufs des vorigen Paragraphen die Wärmetönung $W = U_1 - U$ der Verbrennung des Gemisches bei konstanter Temperatur T_1, als disponible Energie auf, deren Betrag sich aus (1) für $dT = 0$ zu

$$\frac{W}{\Sigma G} = E + b T_1 - \frac{h}{2} T_1^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

berechnet, so ergibt sich für unseren Arbeitsvorgang ein Verwandlungswert dieser Wärmetönung von

$$\eta = \frac{A L}{W} = 1 - \frac{(a - b)(T_4 - T_1) + \frac{f - h}{2}(T_4^2 - T_1^2)}{E + b T_1 + \frac{h}{2} T_1^2} \quad (10)$$

Hierin sind nach Gl. (9) § 34 bzw. (10) § 33

$$\left.\begin{aligned} a &= \frac{G' c_0' + G'' c_0'' + G''' c_0'''}{\Sigma G}, \quad b = \frac{G' c_0' + G'' c_0'' - (G' + G'') c_0}{\Sigma G} \\ f &= \frac{G' \alpha' + G'' \alpha'' + G''' \alpha'''}{\Sigma G}, \quad h = \frac{G' \alpha' + G'' \alpha'' - (G' + G'') \alpha}{\Sigma G} \\ E &= A - \frac{G' U_0' + G'' U_0'' - (G' + G'') U_0}{\Sigma G} \end{aligned}\right\} \quad (11),$$

so dafs wir auch an Stelle von (10) schreiben dürfen

$$\eta = 1 - \frac{\{(G' + G'')c_v + G'''c_v'''\}(T_4 - T_1)}{\left(E + bT_1 + \frac{h}{2}T_1^2\right)\Sigma G} - \frac{\{(G' + G'')a + G'''a'''\}(T_4^2 - T_1^2)}{\left(E + bT_1 + \frac{h}{2}T_1^2\right)\Sigma G} \quad . \quad . \quad . \quad (10a)$$

Der Verwandlungswert ist hiernach solange < 1, als $T_4 > T_1$; weiterhin erkennt man, dafs der Bruch auf der rechten Seite von (10a) nur im Zähler Glieder mit dem indifferenten Gasballast G''' enthält, während die Koeffizienten des Nenners $E\Sigma G$, $b\Sigma G$, $h\Sigma G$ nach (11) frei davon sind und sich nur auf die Komponenten G' und G'' bzw. das Produkt $G' + G''$ der chemischen Reaktion beziehen. Daraus geht aber hervor, dafs der Verwandlungswert des Prozesses unter sonst gleichen Verhältnissen durch die Anwesenheit indifferenter Gase herabgezogen wird.

Würde die Temperatur T_4 am Schlusse der Expansion des verbrannten Gemisches mit derjenigen T_1 des angesaugten unverbrannten gerade übereinstimmen, so verschwindet in (10) bzw. (10a) die zweite Form rechts und der Verwandlungswert würde $\eta = 1$. Dieser Fall der vollständigen Umsetzung der Wärmetönung in mechanische Arbeit erfordert aber, wie der Vergleich von (10) mit Gl. (21) des letzten Paragraphen ergibt, das Verschwinden des Entropiezuwachses bei der Verbrennung. Ob es chemische Reaktionen gibt, welche ohne Entropieänderung möglich sind, erscheint zum mindesten sehr zweifelhaft, und daher mögen auch die Folgerungen hieraus dahingestellt bleiben.

Bemerkenswert erscheint dagegen die Tatsache, dafs der Verwandlungswert des betrachteten Prozesses lediglich von der Anfangstemperatur T_1 der unverbrannten Gase und der Endtemperatur T_4 der Expansion der verbrannten Gase abhängt, ohne dafs der Verlauf der Verbrennungskurve $T_2\,T_3$ unmittelbar in (10) zum Ausdruck gelangt. In Wirklichkeit ist aber gerade die Temperatur T_4 durch den Verbrennungsvorgang mit der Kompressionstemperatur T_2 eng verknüpft, wie sich aus der folgenden Betrachtung des Verpuffungsprozesses Fig. 110

ergibt. Für diesen verschwindet wegen der Unveränderlichkeit des Volumens V_2 während der Verbrennung in (6) die Arbeit L_{23} und wir erhalten

$$E + bT_3 + \frac{h}{2} T_3^3 - a(T_3 - T_2) - \frac{f}{2}(T_3^2 - T_2^2) = 0 \quad . \quad (6a)$$

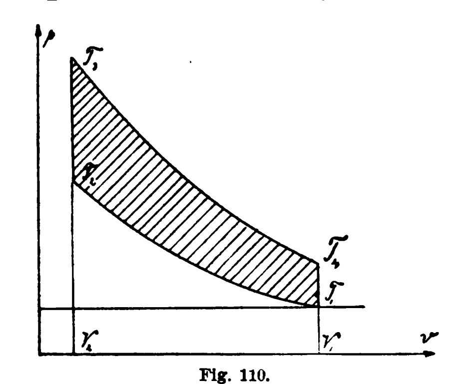


Fig. 110.

Weiterhin haben wir für die adiabatische Kompression $T_1 T_2$ nach Gl. (1a) mit $dL = pdv\Sigma G$ und $dQ = 0$

$$Apdv = -(a + fT)\,dT$$

oder wegen (2a)

$$AR_0 \frac{dv}{v} = -a\frac{dT}{T} - f dT,$$

woraus sich durch Integration zwischen dem Grenzen $V_1 = v_1 \Sigma G$, $V_2 = v_2 \Sigma G$ ergibt

$$AR_0 \lg n \frac{V_2}{V_1} = -a \lg n \frac{T_2}{T_1} - f(T_2 - T_1) \quad . \quad . \quad (12)$$

Ganz analog erhalten wir aus (1b) und (2b) für die adiabatische Expansion $T_3 T_4$ zwischen denselben Volumina

$$A(R_0 + R_1) \lg n \frac{V_1}{V_2} = (b - a) \lg n \frac{T_4}{T_3} + (h - f)(T_4 - T_3) \quad . \quad . \quad (13)$$

Durch Elimination des Volumverhältnisses $V_1 : V_2$ folgt weiter aus (12) und (13)

$$(a - b) \lg n \frac{T_4}{T_3} + (f - h)(T_4 - T_3)$$
$$+ \frac{R_0 + R_1}{R_0} \left\{ a \lg n \frac{T_2}{T_1} + f(T_2 - T_1) \right\} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Lösen wir schliefslich die Gl. (6a) nach T_3 auf und setzen das Resultat in (14) aus, so ergibt sich ein Zusammenhang zwischen T_4 und T_2 sowie T_1, der indessen wegen der Wurzelausdrücke sowie der Transzendenz von (14) äufserst unübersichtlich bleibt. Da es sich hier vor allem um die Veränderlichkeit der Auspufftemperatur T_4 mit der in unseren Händen liegenden Kompressionstemperatur T_2 handelt, so können wir uns mit der Bestimmung des Vorzeichens des Differentialquotienten $dT_3 : dT_2$ begnügen. Wir differenzieren zunächst (14) und erhalten

$$\frac{a-b+(f-h)T_4}{T_4}\frac{dT_4}{dT_2} - \frac{a-b+(f-h)T_3}{T_3}\frac{dT_3}{dT_2} + \frac{R_0+R_1}{R_0}\frac{a+fT_2}{T_2} = 0 .$$

Anderseits folgt aus (6a) durch Differentiation

$$\frac{dT_3}{dT_2} = \frac{a+f\,T_2}{a-b+(f-h)\,T_3},$$

so dafs wir auch schreiben können

$$\frac{a-b+(f-h)T_4}{T_4}\frac{dT_4}{dT_2} = (a+f\,T_2)\left(\frac{1}{T_3} - \frac{R_0+R_1}{R_0}\frac{1}{T_2}\right) . \quad (15)$$

Da nun stets T_3 viel gröfser als T_2 ist und aufserdem $a-b$ sowohl wie $(f-h)$ ebenso wie a, f positive Werte besitzen, während nach Gl. (5) § 33 das Verhältnis

$$\frac{R_0+R_1}{R_0} = \frac{(G'+G'')\,R + G'''\,R}{G'R' + G''R'' + G'''R'''}$$

erfahrungsgemäfs nur wenig von 1 abweicht, so ist die linke Seite von (15) und mit ihr

$$\frac{dT_4}{dT_2} < 0$$

d. h. die Auspufftemperatur T_4 sinkt mit wachsender Kompressionstemperatur T_2 bei Verpuffungsmotoren. Diesem Sinken von T_4 entspricht aber nach Gl. (11a) ein Steigen des Verwandlungswertes η des Arbeitsprozesses, während die Höhe von T_2 nach (12) bei vorgelegter Ansaugetemperatur T_1 nur vom Kompressionsverhältnis abhängt. Wir erhalten somit den auch durch die Erfahrung an ausgeführten Gasmotoren voll-

kommen bestättigten Satz, dafs die Ausnützung der Wärmetönung mit steigender Kompression des angesaugten Gemisches zunimmt. Das in der neueren Entwicklung des Gasmaschinenwesens deutlich hervortretende Bestreben nach immer höherer Kompression ist sonach theoretisch durchaus gerechtfertigt.

Als Beispiel für die gewonnenen Sätze mögen die Mittelwerte einer Reihe von Versuchen E. Meyers an dem Gasmotor des Göttinger Instituts für technische Physik dienen, aus denen insbesondere der günstige Einflufs der gesteigerten Kompression deutlich hervortritt.[1] Die nachstehende Tabelle enthält für verschiedene Bremsbelastungen und Kompressionsgrade $V_1 : V_2$, welche durch Veränderung der Schubstangenlänge eingestellt werden konnten, den Wärmeverbrauch für 1 PS_i des Motors, und zwar einmal mit Leuchtgas von rd. 5200 WE und dann mit Kraftgas von rd. 1200 WE Heizwert. Neben dem Kompressionsgrad ist auch der Mittelwert der Endspannung p_2 der Kompression eingetragen.

Tabelle XXVIII.

$V_1 : V_2$	Leuchtgas				Kraftgas		
	p_2 kg/qm	Bremsbelastung			p_2 kg/qm	Bremsbelast.	
		50 kg	40 kg	30 kg		40 kg	30 kg
4,98	8,2	2400	2340	2600	7,7	2490	2650
4,59	7,4	2470	2400	2420	7,1	2790	2770
3,84	6,1	2695	2530	2610	5,7	2900	2840

Die durchschnittlich geringere Ausnutzung der Wärme beim Betriebe mit Kraftgas dürfte vorwiegend an dem als Ballast wirkenden hohen N- (bis zu 57 %) und CO_2-Gehalt (bis zu 7,2 %) desselben liegen. Bei der Beurteilung wirklicher Arbeitsprozesse darf natürlich nicht übersehen werden, dafs dieselben weitaus nicht adiabatisch erfolgen, sondern dafs bei ihnen infolge der für die Betriebssicherheit notwendigen Zylinderkühlung ein sehr bedeutender Bruchteil der Wärmetönung im Kühlwasser abgeführt wird. Dadurch werden sämtliche Drücke und mit ihnen alle Temperaturen in der Maschine gegenüber dem oben geschilderten adiabatischen Prozefs herabgezogen, so

[1]) E. Meyer: Untersuchungen am Gasmotor, Zeitschrift d. Ver. d. Ingenieure 1902. Tab. 12.

dafs das wirkliche Diagramm gegenüber dem theoretischen etwa den in Fig. 111 gestrichelten Verlauf besitzt.

Diese Steigerung der Kompression und mit ihr der Temperatur T_2 findet nun ihre natürliche Grenze in der Entzündungstemperatur des Gemisches, welche jedenfalls nicht vor dem Totpunkte des Kolbens erreicht werden darf, um die mit einer

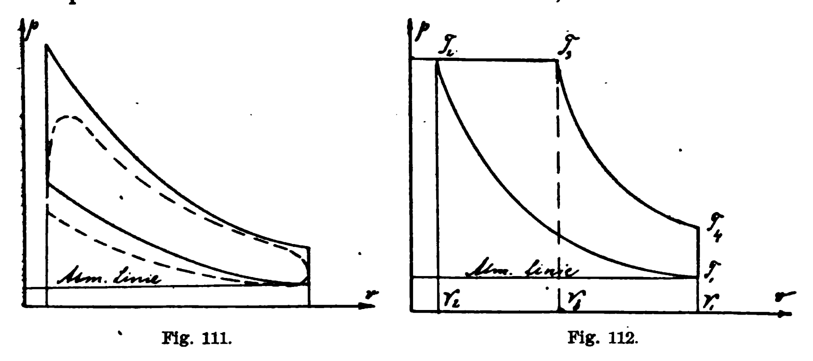


Fig. 111. Fig. 112.

vorzeitigen Explosion verbundenen Stöfse im Gestänge zu vermeiden. Will man die Temperatur T_2 trotzdem über diese Grenze steigern, so bleibt nichts weiter übrig, als die getrennte Verdichtung und nachträgliche Vereinigung des Brennstoffes und Verbrennungsluft. Da diese Vereinigung nicht momentan bzw. nicht so rasch wie die Verpuffung im oben besprochenen Falle von statten geht, so wird infolge der mit der Kolbenumkehr verknüpften Volumzunahme der Druck nur eine geringe oder gar keine Steigerung aufweisen, so dafs wir es hierbei im Grenzfalle mit einem Gleichdruckmotor (Fig. 112) zu tun haben. Dafs derselbe bis jetzt nach dem Vorgange Diesels nur für flüssige Brennstoffe, welche durch eine kleine Prefspumpe in den Arbeitszylinder gefördert werden, Anwendung gefunden hat, ist für die theoretische Betrachtung lediglich insofern von Bedeutung, als wir das anfängliche Volumen und die Kompressionsarbeit des Brennstoffs praktisch ganz vernachlässigen dürfen. Nehmen wir ferner an, dafs jedes Element dieses Brennstoffs sofort bei seinem Eintritt in den Arbeitszylinder auch verbrannt wird, so ist in demselben niemals freier Brennstoff vorhanden; in den Koeffizienten unserer Gleichungen (1) und (2) fallen daher die Glieder $G' c_0'$ und $G' \alpha'$ weg, ohne dafs sich sonst an der Form

der Gleichungen etwas ändert. Ganz ungeändert bleibt speziell der für die Wärmetönung besonders wichtige Kofffizient E, weil jedes Brennstoffelement mit derselben Eigenenergie U' in den Arbeitszylinder eingeführt wird. Wir haben also jetzt für die langsame Verbrennung in Gl. (1) und (2) an Stelle von (11) zu setzen

$$\left.\begin{array}{ll} a = \dfrac{G'' c_0'' + G''' c_0'''}{\Sigma G}, & b = \dfrac{G'' c_0'' - (G' + G'') c_0}{\Sigma G} \\ f = \dfrac{G'' \alpha'' + G''' \alpha'''}{\Sigma G}, & h = \dfrac{G'' \alpha'' - (G' + G'') \alpha}{\Sigma G} \\ R_0 = \dfrac{G'' R'' + G''' R'''}{\Sigma G}, & R = \dfrac{(G' + G'') R - G'' R''}{\Sigma G} \\ \multicolumn{2}{c}{E = A \dfrac{G' U_0' + G'' U_0'' - (G' + G'') U_0}{\Sigma G}} \end{array}\right\} \quad . \quad (11a)$$

Mit diesen Koeffizienten bleiben nunmehr auch die Formeln (5) bis (8) für die Arbeit und (10) bzw. (10a) für den Verwandlungswert mit den daraus gezogenen Schlüssen über den Einflufs des indifferenten Ballastes G''' bzw. der Auspufftemperatur T_4 gültig, so dafs uns nur mehr der Einflufs der Kompression auf die letztere zu untersuchen bleibt. Bezeichnen wir die den Temperaturen T_1 (und T_4), T_2 T_3 entsprechenden Volumina mit V_1 V_2 V_3, so ergibt sich zunächst wieder aus (2a) für die Kompressionsadiabate T_1 T_2

$$A R_0 \lg n \frac{V_2}{V_1} = -a \lg n \frac{T_2}{T_1} - f (T_2 - T_1) \quad . \quad . \quad (12a),$$

sowie für die Expansionsadiabate T_3 T_4

$$A (R_0 + R_1) \lg n \frac{V_1}{V_3} = (b - a) \lg n \frac{T_4}{T_3} + (h - f)(T_4 - T_3) \quad . \quad (13a)$$

Aus den beiden Zustandsgleichungen für die Verbrennungsluft und das Verbrennungsprodukt für den Druck $p_2 = p_3 = p$

$$p V_2 = R_0 T_2 \Sigma G, \quad p V_3 = (R_0 + R_1) T_3 \Sigma G \quad . \quad . \quad (16)$$

folgt weiterhin

$$\frac{V_2}{V_3} = \frac{R_0}{R_0 + R_1} \frac{T_2}{T_3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16a),$$

wodurch wir in der Lage sind, die Volumina aus (12a) und (13a) zu eliminieren. Wir erhalten so

$$A \lg n \frac{R_0}{R_0+R_1} \frac{T_2}{T_3} + \frac{1}{R_0} \left\{ a \lg n \frac{T_2}{T_1} + f(T_2 - T_1) \right\}$$
$$+ \frac{1}{R_0+R_1} \left\{ (a-b) \lg n \frac{T_4}{T_3} + (f-h)\,(T_4 - T_3) \right\} = 0 \quad (17)$$

und durch Differentiation bei konstanter Ansaugetemperatur T_1

$$\frac{a-b+(f-h)\,T_4}{(R_0+R_1)\,T_4} \frac{dT_4}{dT_2} = \frac{a-b+(f-h)\,T_3 + A\,(R_0+R_1)}{(R_0+R_1)\,T_3} \frac{dT_3}{dT_2}$$
$$- \frac{A R_0 + a + f\,T_2}{R_0\,T_2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (17\text{a})$$

Um hieraus den Differentialquotienten $dT_3 : dT_2$ zu eliminieren, greifen wir, wie schon oben, auf den Verbrennungsvorgang (1) zurück, welcher mit $dQ = 0$ für konstanten Druck p zwischen den Volumen V_2 und V_3, zwischen $x = 0$, T_2 und $x = 1$, T_3 integriert

$$\frac{Ap(V_3 - V_2)}{\Sigma G} = E + bT_3 + \frac{h}{2} T_3^2 - a(T_3 - T_2) - \frac{f}{2}(T_3^2 - T_2^2) \quad . \quad (18)$$

ergibt. Ersetzen wir mit Hilfe der Zustandsgleichung (2) die Produkte pV durch die Temperaturen, so folgt auch

$$A\,(R_0 + R_1)\,T_3 - A\,R_0\,T_2 = E + b\,T_3 + \frac{h}{2} T_3^2 - a\,(T_3 - T_2)$$
$$- \frac{f}{2}(T_3^2 - T_2^2) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (18\text{a}),$$

woraus dann durch Differentiation folgt

$$\frac{dT_3}{dT_2} = \frac{A\,R_0 + a + f\,T_2}{a - b + (f-h)\,T_3 + A\,(R_0 + R_1)},$$

Damit aber geht die Differentialgleichung (17a) über in

$$\frac{a-b+(f-h)\,T_4}{T_4} \frac{dT_4}{dT_2} = \left(A\,R_0 + a + f\,T_2 \right) \left(\frac{1}{T_3} - \frac{R_0+R_1}{R_0} \frac{1}{T_2} \right) (19),$$

woraus wie schon oben aus (15)

$$\frac{dT_4}{dT_2} < 1,$$

oder eine Zunahme des Verwandlungswertes mit der Kompression auch bei Gleichdruckmaschinen in voller Übereinstimmung mit der Erfahrung an Dieselmotoren folgt. Denken wir uns nun eine und dieselbe derartige Maschine mit verschiedener Belastung arbeitend, so wird die Kompression

hierdurch nicht beeinflufst, d. h. es wird V_2 und $T_2 =$ Konst. sein, und nur T_3 wird nach (16a) mit V_3 abnehmen, wenn die Belastung sinkt. Für diesen Fall lautet also die Differentialgleichung (17a) wegen $d T_2 = 0$

$$\frac{a-b+(f-h)\,T_4}{T_4}\,d\,T_4 = \frac{a-b+(f-h)\,T_3+A(R_0+R_1)}{T_3}\,d\,T_3 \quad (17\,b),$$

woraus man erkennt, dafs T_4 mit T_3 also auch mit V_3 zu oder abnimmt, d. h. mit Rücksicht auf (10), der Verwandlungswert der Wärme der Gleichdruckmaschinen steigt mit abnehmender Belastung. Auch dieses, vielleicht überraschende Resultat wird durch zahlreiche Versuche an Dieselmotoren vollkommen bestätigt. Der Erfinder derselben, Ingenieur Diesel, war übrigens anfänglich[1]) bestrebt, die Verbrennung in seiner Maschine isotherm zu leiten und sich so einem Carnotprozefs möglichst zu nähern. Das Diagramm würde in diesem Falle ungefähr die in Fig. 113 gestrichelte Form gegenüber den ausgezogenen Linien des Gleichdruckmotors annehmen. Man erkennt daraus, dafs die isotherme Verbrennung unbedingt auf höhere Aufpufftemperaturen $T_4' > T_4$ gegenüber dem Gleichdruckprozefs führen und den Verwandlungswert der Wärme verschlechtern mufs. Die praktische Ausgestaltung der Maschine hat dann auch bald die Unhaltbarkeit dieser Bestrebungen erwiesen und von selbst auf eine weitgehende Annäherung an den auch ökonomisch richtigen Gleichdruckprozefs geführt, mit dem die Maschine vorzügliche Resultate ergeben hat.

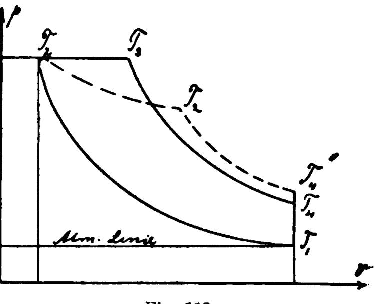


Fig. 113.

Beispielsweise ergab sich durch Versuche am 20pferdigen mit Petroleum von rd. 11000 WE Heizwert betriebenen Dieselmotor

[1]) R. Diesel: »Theorie und Konstruktion eines rationellen Wärmemotors«, Berlin 1893. Über die weitere Entwicklung dieser Maschine siehe: R. Diesel und M. Schröter: »Diesels rationeller Wärmemotor«, Zeitschr. d. Ver. d. Ingenieure 1897.

des Instituts für techn. Physik a. d. Universität Göttingen im Sommer 1903 für eine Bremsbelastung

von	72	51,6	26,8	0 kg
eine indiz. Arbeit von	24,3	22,02	15,11	8,92 PSi
mit einem Wärmeverbrauch von	2740	2080	2030	2200 WE pro 1 PSi.

Die durch unsere Theorie wohl begründete Zunahme der Wärmeausnutzung bei sinkender Belastung wird allerdings beim Leerlauf durch den ungünstigen Einfluſs des hierbei relativ starken Gasballastes mehr als ausgeglichen. Immerhin erkennt man aus diesen Angaben, daſs der Dieselmotor unter günstigen Betriebsverhältnissen einen noch höheren Verwandlungswert der Wärme ermöglicht als der Gasmotor.

Die Entwicklungen dieses Paragraphen lassen sich, wie man sofort übersieht, ohne weiteres auch auf Gase ausdehnen, deren spezifische Wärme c_v nicht bloſs mit der ersten Potenz der Temperatur variert. In allen unseren Gleichungen würden alsdann einfach zu $a + fT$ bzw. $b + hT$ neue Glieder mit höheren Potenzen von T hinzutreten, ohne daſs sich am Charakter der Formeln und den daraus gezogenen Schlüssen etwas ändert. Umgekehrt verschwinden für den Fall konstanter spezifischer Wärme c_0 die mit f und h behafteten Terme, wodurch sich naturgemäſs die Rechnungen sehr vereinfachen bzw. ohne Zuhilfenahme der Differentialquotienten $dT_4 : dT_2$ und $dT_4 : dT_3$ durchführen lassen. Mit der Diskussion des Verhaltens derartiger Gase in Verbrennungsmotoren hat man sich in der Tat bis vor kurzem fast allgemein begnügt, wozu noch die Einschränkung trat, den physikalischen Konstanten der Gemische vor und nach der Verbrennung dieselben Werte zuzuschreiben und damit von der Abhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur abzusehen. Man erkennt, daſs man unter dieser Annahme die Wärmetönung auch einfach als eine Wärmezufuhr von auſsen auffassen und so an Stelle des wirklichen Vorganges einen umkehrbaren Ersatzprozeſs mit demselben Verwandlungswert der Wärme betrachten kann. Daſs derartige Hilfsvorstellungen nicht absolut notwendig sind, dürfte aus den Entwicklungen dieses Paragraphen wohl deutlich hervorgehen.

Schlieſslich soll noch auf einen Umstand hingewiesen werden, der die theoretisch nahezu unbegrenzt scheinende Annäherung

des Verwandlungswertes der Wärme in Verbrennungsmotoren an die Einheit praktisch stark einschränkt. Es sind dies die Reibungsverluste in den Maschinen, welche bei starker Steigerung der Kompression rascher anwachsen, wie die alsdann nur noch als schmaler Streifen im Arbeitsdiagramm auftretende indizierte Nutzarbeit L_i (Fig. 114). Dieselbe erscheint bei diesen Prozessen stets als Differenz einer positiven Arbeit L_{+i} und einer negativen Kompressionsarbeit L_{-i} über der Atmosphärenlinie. Die letztere aber wird von dem im Maschinenschwungrad aufgehäuften Überschufs der Arbeit L_{+i} über den Nutzwiderstand geleistet, wobei ebenso Reibungsverluste entstehen wie bei dem Übergang der Arbeit L_{+i} vom Kolben in das Getriebe. Die effektive Maschinenarbeit L_e ergibt sich somit, unter $\zeta < 1$ einen Widerstandskoeffizienten verstanden, zu

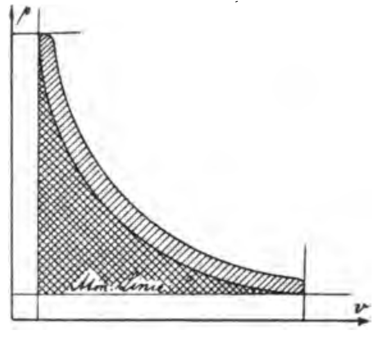


Fig. 114.

$$L_e = \zeta L_{+i} - \frac{L_{-i}}{\zeta}.$$

Weichen nun die beiden Werte L_{+i} und L_{-i}, wie bei sehr hoher Kompression, nur wenig voneinander ab, so kann dieser Ausdruck sehr leicht verschwinden bzw. gar negativ werden, d. h. die Maschine würde trotz positiver Arbeitsleistung im Diagramm keine effektive Arbeit am Schwungrad abgeben. Mit dieser Schwierigkeit hat z. B. der Dieselmotor im Anfang seiner Entwicklung stark zu kämpfen gehabt und manche theoretisch einleuchtende Entwürfe von Motoren sind hieran vollständig gescheitert.[1])

[1]) Siehe hierüber auch die Abhandlung des Verfassers: H. Lorenz: »Der mechanische Wirkungsgrad von Kolbenmaschinen«. Zeitschr. d. V. d. Ingenieure 1894. Die in derselben in bezug auf den Dieselmotor gezogenen Schlufsfolgerungen wurden von Eberle (Dinglers. Polyt. Journal 1899, Bd. 311, Heft 1—3) aus Schröters Versuchen zahlenmäfsig bestätigt.

Kapitel VI.

Die Bewegung der Wärme.

---

§ 37. Die stationäre Wärmeleitung.

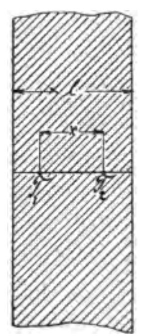
Der Wärmeflufs und das Temperaturgefälle. Wärmeleitungs-, Übergangs- und Wärmedurchgangskoeffizient. Experimentelle Bestimmung derselben. Die Anstrengung der Heizfläche. Der Einflufs von Verunreinigungen.

Im ersten Kapitel haben wir die Wärme als eine Energieform kennen gelernt, welche von einem Körper auf einen andern übertragen werden konnte. Im zweiten Kapitel stellten wir ferner fest, dafs ein solcher Übergang immer und nur dann von selbst stattfinden kann, wenn der abgebende Körper eine höhere Temperatur besitzt als der aufnehmende, und dafs er, einmal eingeleitet, so lange andauert, bis beide Körper eine und dieselbe im allgemeinen zwischen den Anfangswerten liegende Temperatur angenommen haben. Dieses Bestreben nach einem Temperaturausgleich bildet übrigens nur den Sonderfall eines allgemeinen Erfahrungssatzes, wonach alle Vorgänge in der Natur sich so abspielen, dafs ihre Ursachen dadurch verschwinden.

Statt der beiden miteinander im Wärmeaustausch begriffenen Körper können wir auch zwei benachbarte Elemente eines und desselben Körpers ins Auge fassen, falls dieselben nur im gegebenen Momente verschiedene Temperaturen besitzen. Daraus folgt, dafs die Wärme von Element zu Element in materiellen Körpern weiter wandert, ein Vorgang, den man als Wärme-

leitung bezeichnet. Im Gegensatz hierzu steht die Wärmestrahlung, d. h. der Wärmeübergang zwischen verschiedenen temperierten und nicht in materieller Verbindung stehenden Körpern, wie wir ihn z. B. in der Wärmezufuhr der Erde von Seiten der Sonne in grofsartigstem Mafsstabe täglich beobachten können.

Um die Gesetze zu ermitteln, nach denen die Wärmeleitung, die wir zunächst untersuchen wollen, sich vollzieht, betrachten wir eine materielle Platte (Fig. 115) von grofser Flächenausdehnung und der Dicke l, welche auf der einen Seite durch eine siedende Flüssigkeit, auf der andern z. B. durch schmelzendes Eis berührt wird, so dafs die Temperaturen auf beiden Seiten konstant, aber auf verschiedener Höhe gehalten werden. Alsdann beobachtet man, dafs durch die Flächeneinheit der Platte in der Sekunde stets gleiche Wärmemengen hindurchgehen oder dafs der Differentialquotient der Wärme nach der Zeit, $dQ : dt$, den wir als den Wärmeflufs oder Wärmestrom bezeichnen können, dem Platten- oder Stromquerschnitt F proportional ist. Ändern wir nun an derselben Vorrichtung die Temperaturdifferenz zwischen beiden Seiten der Platte, so steigt oder fällt auch der Wärmeflufs mit dieser Differenz. Beobachtet man, etwa mit Hilfe von Thermoelementen, die Temperaturen T_1 und T_2 an zwei in der Stromrichtung der Wärme um x voneinander entfernten Punkten, so ergibt die Beobachtung, dafs der Wärmeflufs dem Quotienten $\frac{T_1 - T_2}{x}$, den man wohl auch als das Temperaturgefälle bezeichnet, direkt proportional ist. Rücken die beiden Mafsstellen einander unendlich nahe, so wird das Temperaturgefälle durch den Differentialquotienten $-\frac{dT}{dx}$ dargestellt und wir erhalten aus der Zusammenfassung unserer Beobachtung über den Wärmeflufs die Beziehung


Fig. 115.

$$\frac{dQ}{dt} = -kF\frac{dT}{dx} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1),$$

worin der Faktor k der Wärmeleitungskoeffizient des Plattenmaterials heifst und das negative Vorzeichen andeutet,

dafs der Wärmestrom in der Richtung der Temperaturabnahme fliefst. Für den speziellen Fall eines stationären Wärmestromes ist das Temperaturgefälle unabhängig von der Zeit, also hat man mit

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{Q}{t} = \text{Konst.}$$

aus (1) hierfür unter der Voraussetzung, dafs der Wärmeleitungskoeffizient von der Temperatur unabhängig ist,

$$Q = kF\frac{T_1 - T_2}{x}t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1\text{a}).$$

Wählt man $F = 1$ qm, $x = 1$ m, $T_1 - T_2 = 1^0$C und $t = 1$ Stunde, so wird $k = Q$, d. h. der Wärmeleitungskoeffizient ist diejenige Wärmemenge, welche bei stationärer Strömung durch eine Fläche von 1 qm bei 1° Celsius Temperaturgefälle auf 1 m Länge in der Zeiteinheit hindurchtritt.

Die Gl. (1a) gilt offenbar für den ganzen Weg l zwischen den beiden Begrenzungsebenen unserer Platte, so dafs wir auch $x = l$ setzen können (Fig. 116). An den Begrenzungsflächen selbst findet nun eine Aufnahme der Wärme Q von einer höher temperierten sowie eine Abgabe derselben an eine nieder temperierte tropfbare oder elastische Flüssigkeit statt. Bezeichnen wir die Temperaturen derselben mit Θ_1 und Θ_2, so zwar, dafs

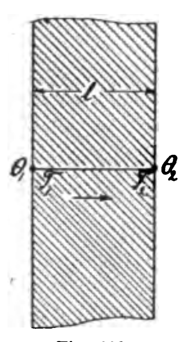


Fig. 116.

$$\Theta_1 > T_1 > T_2 > \Theta_2,$$

so pflegt man auf Grund zahlreicher, allerdings miteinander nur wenig befriedigend übereinstimmender Beobachtungen für diese Wärmeaufnahme und Abgabe bei stationärem Wärmeflufs

$$\left.\begin{aligned} Q &= \alpha_1 F(\Theta_1 - T_1)\,t \\ Q &= \alpha_2 F(T_2 - \Theta_2)\,t \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

zu setzen, worin die Faktoren α_1 und α_2 als Übergangskoeffizienten bezeichnet werden. Da nun unter gewöhnlichen Verhältnissen die Temperaturen in der festen Platte und damit auch diejenigen T_1 und T_2 an ihren Begrenzungsflächen sich der

unmittelbaren Beobachtung entziehen, so eliminiert man dieselben aus (2) mit Hilfe der Beziehung (1a) bzw.

$$Q = \frac{k}{l} F (T_1 - T_2) t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1\text{b})$$

und erhält

$$\frac{Q}{t} = \frac{F(\Theta_1 - \Theta_2)}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{l}{k} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3),$$

wofür unter Einführung der auch als Wärmedurchgangskoeffizient bezeichneten Abkürzung

$$\lambda = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{l}{k} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

auch

$$Q = \lambda F (\Theta_1 - \Theta_2) t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3\text{a})$$

geschrieben werden kann.

Handelt es sich nicht um Platten, sondern z. B. um zylindrische Rohre, so sind die Ein- und Austrittsflächen der Wärme nicht mehr einander gleich, so dafs nach Fig. 117 den Formeln (2) entsprechend den beiden Rohrradien r_1 r_2 mit der Rohrlänge L

$$F_1 = 2\pi r_1 L, \qquad F_2 = 2\pi r_2 L$$

zu setzen ist, wodurch sie übergehen in

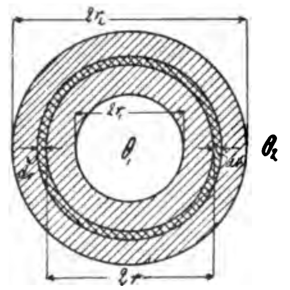


Fig. 117.

$$\left.\begin{aligned} \frac{Q}{r_1} &= 2\pi L \alpha_1 (\Theta_1 - T_1) t \\ \frac{Q}{r_2} &= 2\pi L \alpha_2 (T_2 - \Theta_2) t \end{aligned}\right| \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2\text{a}).$$

Anderseits ist aber auch in der Rohrwandung selbst r veränderlich und folglich in (1)

$$F = 2\pi r L, \qquad dx = \pm dr,$$

so dafs wir für stationäre Strömung, also $Q : t =$ Konst. erhalten

$$\frac{Q}{t} = \mp 2 k \pi L r \frac{dT}{dr}.$$

Durch Integration ergibt sich hieraus zwischen den Grenzen r_1 und r_2 mit $T_1 > T_2$

$$\frac{Q}{t} \lg n \frac{r_1}{r_2} = \pm 2 k \pi L (T_1 - T_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1\,b)$$

mit dem $\pm$ Vorzeichen, je nachdem $r_1 \gtrless r_2$, d. h. je nachdem die Wärme von aufsen nach innen oder umgekehrt strömt. Durch Elimination der Temperaturen T_1 und T_2 erhält man dann aus (1 b) und (2 a)

$$Q \left(\frac{1}{\alpha_1 r_1} \pm \frac{1}{k} \lg n \frac{r_1}{r_2} + \frac{1}{\alpha_2 r_2} \right) = 2 \pi L (\Theta_1 - \Theta_2) t \quad . \quad (5).$$

Sind r_1 und r_2 nur wenig voneinander verschieden und wird aufserdem die gleich beschaffene Innen- und Aufsenfläche des Rohres von derselben Flüssigkeit bespült, so dafs wir $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ setzen dürfen, so haben wir mit $r_1 - r_2 = \pm l$ und $r_1 + r_2 = 2 r_m$ auch die Näherungsformel

$$\pm \lg n \frac{r_1}{r_2} = \pm 2 \frac{r_1 - r_2}{r_1 + r_2} = \frac{l}{r_m}$$

und wir können mit dem Übergangskoeffizienten λ, definiert durch

$$\frac{1}{r_m} \left(\frac{2}{\alpha} + \frac{l}{k} \right) = \frac{1}{\lambda r_m} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4\,a),$$

sowie mit $2 \pi r_m L = F_m$ an Stelle von (5) analog (3a) schreiben

$$Q = \lambda F_m (\Theta_1 - \Theta_2) t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5\,a)$$

Diese Formel benutzt man in der Praxis auch häufig, ohne dafs $\alpha_1 = \alpha_2$ ist. Alsdann ist der Übergangskoeffizient λ nach (5) für kleine Werte von $r_1 - r_2 = \pm l$ aus

$$\frac{1}{\alpha_1 r_1} + \frac{l}{k r_m} + \frac{1}{\alpha_2 r_2} = \frac{1}{\lambda r_m} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4\,b)$$

zu berechnen. Hierin sind die Werte des Übergangskoeffizienten α fast immer nur klein gegenüber demjenigen k der Wärmeleitung, während für die reziproken Werte das Umgekehrte der Fall ist. Dazu kommt, dafs $1 : k$ in den Formeln für λ stets mit der praktisch kleinen Wandungsdicke multipliziert vorkommt, so dafs man den Quotienten $l : k$ nahezu immer gegenüber den beiden anderen Formen von λ vernachlässigen und kürzer für R o h r e

$$\frac{1}{\lambda_0} = r_m \left(\frac{1}{\alpha_1 r_1} + \frac{1}{\alpha_2 r_2}\right) \quad \ldots \ldots \quad (4c)$$

bzw. für ebene Platten

$$\frac{1}{\lambda_0} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} \quad \ldots \ldots \quad (4d)$$

schreiben darf.

Diese Wärmedurchgangskoeffizienten λ sind es nun, welche die Technik besonders interessieren und darum auch Gegenstand zahlreicher Versuche bis in die neueste Zeit waren. Das Ergebnis dieser Versuche ist insofern wenig befriedigend, als sich fast niemals eine nur angenäherte Konstanz der Werte von λ ergab, ohne dafs man immer imstande war, den Grund der Schwankungen anzugeben. Hatte man es mit tropfbaren Flüssigkeiten zu tun, welche infolge der Wärmeaufnahme und Abgabe an der Trennungswand lediglich ihre Temperatur änderten, so trat deutlich ein Einflufs der Stromgeschwindigkeit längs der Wärmedurchgangsfläche hervor. Derselbe ist noch am leichtesten zu erklären, da die Reibung der Flüssigkeitsteilchen an der festen Wand Wirbelbildungen zur Folge hat, deren Intensität mit der Geschwindigkeit wächst. Infolgedessen tritt nicht nur, wie in unseren Entwicklungen stillschweigend vorausgesetzt wurde, eine und dieselbe Flüssigkeitsschicht mit der Wand in Wärmeaustausch, sondern immer neue Elemente treten aus der Flüssigkeitsmasse an die Wand heran, um nach dem Austausch sofort wieder mit den übrigen vermischt zu werden. Wir haben es also nicht mehr mit einer reinen Wärmeleitung, wie in festen Körpern zu tun, sondern dieselbe ist mit einem Mischungsvorgang, d. h. mit einer Fortführung der Wärme durch bewegte Massenteilchen, die man wohl auch als Konvektion der Wärme bezeichnet, verknüpft. Bei der grofsen Komplikation dieses Vorgangs, der ja noch nicht einmal hydrodynamisch befriedigend gelöst ist, kann naturgemäfs von einer exakten rechnerischen Verfolgung desselben z. Z. nicht die Rede sein; man mufs sich vielmehr vorläufig mit der Erfahrungstatsache begnügen, dafs der Wärmedurchgangskoeffizient sich hierbei ungefähr proportional der Wurzel aus der Stromgeschwindigkeit ändert. So leitete Mollier[1]) aus

[1]) Mollier: Über den Wärmedurchgang und die darauf bezüglichen Versuchsergebnisse. Zeitschr. d. V. d. Ingenieure 1897.

umfassenden Versuchen von Joule mit gleicher Stromgeschwindigkeit u vom Wasser zu beiden Seiten einer dünnwandigen metallenen Wärmedurchgangsfläche einen Übergangskoeffizienten von

$$\alpha = 300\left(1+6\sqrt{u}\right) \quad \ldots \ldots \quad (6)$$

ab, woraus sich für verschiedene Geschwindigkeiten u_1 und u_2 zu beiden Seiten der Fläche nach (4d) ein Durchgangskoeffizient

$$\lambda = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1}+\frac{1}{\alpha_2}} = \frac{300}{\frac{1}{1+6\sqrt{u_1}}+\frac{1}{1+6\sqrt{u_2}}} \quad \ldots \quad (6a)$$

ergeben würde. Die Geschwindigkeiten sind hierin in m/sek ausgedrückt.

Entsprechend ergab sich für den Übergang der Wärme von Luft auf eine Metallwand nach Joule

$$\alpha = 16\sqrt{u},$$

während Versuche von Ser nach Mollier durch die Formel

$$\alpha = 2\left(1+5\sqrt{u}\right)$$

leidlich wiedergegeben werden. Vergleicht man diesen Ausdruck mit (6), so fällt der geringe Unterschied des Faktors von $\sqrt{u}$ in beiden Formeln sofort in die Augen; angesichts der Unsicherheit der Versuchsunterlagen darf man vielleicht diesen Faktor allgemein als konstant betrachten und für bewegte tropfbare und elastische Flüssigkeiten

$$\alpha = \alpha_0\left(1+\beta\sqrt{u}\right) \quad \ldots \ldots \quad (7)$$

schreiben, worin α_0 nur mehr von der Natur der Flüssigkeit, vor allem wohl von ihrer Dichte abhängt und $\beta = 6$ ist. Die meisten Versuche sind nun mit siedenden Flüssigkeiten angestellt worden, wobei sich wiederum sehr verschiedene Werte von λ bzw. α ergaben. Auch hier dürfte der Einfluſs der Bewegung, welche sich unabhängig von jeder Strömung der Gesamtmasse — lediglich infolge der Bildung von Dampfblasen bzw. durch die Kondensation unmittelbar an der Wandung einstellt, von entscheidender Bedeutung sein. So führt Mollier u. a. Versuche der Firma Gebr. Sulzer (Winterthur) an, bei denen in einem 3 m langen Rohr von 90—100 mm Durchmesser

Dampf kondensierte, dessen Wärme wieder die Verdampfung von ruhendem Wasser im offenen Bade, also bei 100° C zur Folge hatte. Hierbei ergaben sich entsprechend den geringen Geschwindigkeiten nur mäſsige Unterschiede im Übergangskoeffizienten λ für ein und dasselbe Rohr, wie aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht. Allerdings ist daraus die Tendenz der Zunahme von λ mit steigender Dampftemperatur unverkennbar; sie tritt insbesondere bei dem lackierten Rohr VII deutlich hervor.

Tabelle XXIX. Versuche der Gebr. Sulzer.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Rohrgattung	Gezogenes Kupferrohr	Lackiertes, genietetes Schmiedeeisenrohr	Dasselbe Rohr unlackiert	Geschweiſstes Schmiedeeisenrohr	Rohes Guſseisenrohr	Geschweiſstes Schmiedeeisenrohr	Lackiertes, genietetes Stahlrohr	Blank abgedrehtes Guſseisenrohr	Guſseisernes Rippenrohr, Rippen in 60 mm Abstand, 30 mm hoch, 8 mm dick
Wandstärke mm	2,5	2,1	2,1	4,5	10	13	1,85	15,25	13,5
Dampftemperatur 110 °C	—	—	—	—	—	—	1140	1060	1570
117 ° »	2840	2000	2280	2430	1550	1390	1690	1230	1490
125 ° »	3430	2120	2200	2570	1930	1480	1880	1470	1680
131,3 ° »	3800	2150	2350	2690	1890	1570	1980	1500	1720
136,5 ° »	3740	2260	2350	2730	1880	1530	2300	1560	1800
141,6 ° »	3250	2120	2270	2600	1940	1480	—	1570	1780
Mittelwerte: λ	3410	2130	2290	2600	1840	1490	1620	1340	1670

Diese Zunahme wird noch viel deutlicher bei der Verwendung engerer Rohre mit erheblicher Dampfgeschwindigkeit. So arbeitete Claassen[1]) mit einer Kupferspirale von 45 mm äuſsern Durchmesser und stellte, wie aus der Tabelle hervorgeht, fest, daſs der Übergangskoeffizient λ stets mit dem Temperaturgefälle

[1]) Claassen: »Die Wärmeübertragung bei der Verdampfung von Wasser und von wässerigen Lösungen«. Zeitschrift d. Vereins d Ingenieure 1902.

wuchs, gleichviel, ob dasselbe durch Steigerung der inneren Dampftemperatur $\vartheta_1 = \Theta_1 - 273$ oder durch Senkung der äufseren Siedetemperatur $\vartheta_2 = \Theta_2 - 273$ (im Vakuum) erzielt wurde.

Tabelle XXX. Versuche von Claassen.

Heizdampftemperatur $\vartheta_1 = \Theta_1'' - 273^0$									
100^0		110^0		115^0		120^0		125^0	
ϑ_2	λ	ϑ_2	λ	ϑ_2	λ	ϑ_2	λ	ϑ_2	λ
59,9	2539	69,4	3007	70,8	3306	71,5	3486	73,0	3599
71,0	2126	72,7	2890	86,8	2567	86,5	2889	86,2	3185
86,3	1437	86,7	2681	100	2296	100	2611	100,0	2947
—	—	100,0	1823	—	—	—	—	—	—

Die Dampfgeschwindigkeit im Heizrohr läfst sich nun wegen der Kondensation ebensowenig streng definieren, wie diejenige des Wassers und der Dampfblasen in der Umgebung desselben. Dagegen übersieht man leicht, dafs mit diesen Geschwindigkeiten der Wärmedurchgang absolut zunimmt, was wiederum ein Steigen der ganzen Temperaturdifferenz $\vartheta_1 - \vartheta_2 = \Theta_1 - \Theta_2$ bedingt. In der Tat zeigen die Koeffizienten λ der Claassenschen Tabelle eine entschiedene Abhängigkeit von dieser Differenz, die wir auf Grund einer graphischen Aufzeichnung ungefähr durch die Formel

$$\lambda = 1600 + 40\,(\Theta_1 - \Theta_2) \quad \ldots \ldots \quad (8)$$

ausdrücken können. Damit würde, da im vorliegenden Falle die Übergangskoeffizienten α beider Seiten des Rohres dieselben Werte besitzen, aus (4b) folgen

$$\alpha = 2\lambda_0 = 3200 + 80\,(\Theta_1 - \Theta_2)$$

oder, wenn wir die Temperatur der dünnen Wand im Mittel $\tau = \frac{\Theta_1 + \Theta_2}{2}$ setzen, Θ_2 eliminieren und den Index von Θ_1 weglassen,

$$\alpha = 3200 + 160\,(\Theta_1 - T) \quad \ldots \ldots \quad (8a)$$

bzw. allgemeiner

$$\alpha = \alpha' \{1 + \beta'\,(\Theta - T)\} \quad \ldots \ldots \quad (8b)$$

Diese Ergebnisse stehen, was die Abhängigkeit der Koeffizienten vom Temperaturgefälle betrifft, in Übereinstimmung mit Versuchen, welche Holborn und Dittenberger über den Wärmedurchgang in der phys.-tech. Reichsanstalt[1]) durchgeführt haben. Wir wollen indessen von einer Wiedergabe der hierbei gewonnenen Resultate absehen, da die Berechnung der Wärme aus dem Temperaturgefälle im Innern der Wand mit Hilfe eines vorher bestimmten und dann als konstant angenommenen Wärmeleitungskoeffizienten k doch etwas gewagt erscheint.

Dafs die Wandstärke l, welche in (8) nicht mehr zum Ausdruck gelangt, doch nicht ganz ohne Einflufs ist, lassen schon die Sulzerschen Versuche erkennen. Noch deutlicher tritt dies bei Versuchen von Morison mit ein und denselben, auf verschiedene Wandstärke abgedrehte Gufseisenrohr von 280 mm Durchmesser bei konstant gehaltenem $\vartheta_2 = 100^0$, hervor, welche wir nach Mollier ebenfalls noch anführen wollen.

Tabelle XXXI. λ nach Versuchen von Morison.

für ϑ_1 =	115,5	126	134,5	141,5	147,5	153	158	162 °C
l = 23 mm	1005	1095	1125	1140	1150	1160	1165	1165
10,7 »	1630	1750	1790	1790	1815	1830	1845	1845
4,7 »	2180	2380	2450	2190	2520	2540	2550	2550

Übrigens stehen die am blank abgedrehten Gufseisenrohr (VIII) erhaltenen Resultate der Gebr. Sulzer mit dem Morisonschen in gutem Einklang. Mit Hilfe der Formel (4) hat Mollier aus den Mittelwerten der letzteren Versuche den Wärmeleitungskoeffizienten berechnet und so für Eisen

$$k = 40,$$

gefunden, während sich im Mittel

$$\lambda_0 = 3700$$

ergab. Für Kupfer wird man entsprechend $k = 300$, für Messing $k = 80$ zu setzen haben, und die Übergangskoef

[1]) Holborn und Dittenberger: »Wärmedurchgang durch Heizflächen«. Zeitschr. d. V. d. Ingenieure 1901. Austin: »Über den Wärmedurchgang durch Heizflächen«; ebenda 1903.

fizienten α bzw. λ_0 für alle Metalle wenigstens für siedendes Wasser dieselben Werte zuschreiben, deren Veränderlichkeit mit dem Temperaturgefälle aus den Gleichungen (8) bzw. (8a) hervorgeht.

Handelt es sich z. B. um den Wärmeübergang zwischen einer strömenden, nicht siedenden Flüssigkeit zu einer siedenden, wie im Falle des Dampfkessels, so hat man zunächst, wenn an der betrachteten Stelle die wärmeabgebende Flüssigkeit die Geschwindigkeit u und die Temperatur Θ_1 die anstossende Wand die Temperatur T_1 besitzt, mit (7) für das Flächenelement dF die Wärmeabgabe in der Zeiteinheit

$$\frac{dQ}{t} = \alpha_0 \left(1 + \beta \sqrt{u}\right) (\Theta_1 - T_1)\, dF \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Für die Wärmeleitung durch die Wand selbst von der Dicke l folgt weiter nach (1b)

$$\frac{dQ}{t} = \frac{k}{l} (T_1 - T_2)\, dF \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

und schliefslich für die Wärmeabgabe der Wand an die bei $\Theta_2{}^0$ siedende Flüssigkeit mit (8b)

$$\frac{dQ}{t} = \alpha' \left\{1 + \beta' (T_2 - \Theta_2)\right\} (T_2 - \Theta_2)\, dF \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Setzt man hierin zunächst abkürzungshalber die Gröfse

$$\frac{1}{t} \frac{dQ}{dF} = W \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12),$$

welche wohl auch als Anstrengung der Heizfläche bezeichnet wird und eleminiert die nicht direkt beobachtbare Wandungstemperatur T_1 aus (9) und (10), so folgt

$$W \left(\frac{1}{\alpha_0 \left(1 + \beta \sqrt{u}\right)} + \frac{l}{k}\right) = \Theta_1 - T_2 \quad . \quad . \quad . \quad (13),$$

sowie nach Einführung des hierdurch bestimmten Wertes von T_2 in (10)

$$W = \alpha' \left\{\Theta_1 - \Theta_2 - W \left(\frac{1}{\alpha_0 \left(1 + \beta \sqrt{u}\right)} + \frac{l}{k}\right)\right\}$$
$$+ \alpha' \beta' \left\{\Theta_1 - \Theta_2 - W \left(\frac{1}{\alpha_0 \left(1 + \beta \sqrt{u}\right)} + \frac{l}{k}\right)\right\}^2 \quad . \quad (14)$$

Diese Gleichung ist sowohl in W als auch in Θ_1 bzw. Θ_2 quadratisch, daher für die praktische Verwendung äufserst unbequem. Deswegen empfiehlt es sich, die Rechnung durch ein graphisches Verfahren zu ersetzen, welches auf der Kombination von (13) mit der Gl. (11) beruht, für die wir mit (12) auch

$$W = \alpha' (T_2 - \Theta_2) + \alpha' \beta' (T_2 - \Theta_2)^2 \quad . \quad . \quad . \quad (11\text{a})$$

schreiben dürfen. In einem Koordinatensystem mit den Abszissen τ_2 und den Ordinaten W (Fig. 118) erscheint Gl. (13) als eine Gerade für jeden Wert $\vartheta_1 W_1$ von Θ_1. Gl. (11a) dagegen läfst sich in zwei Teile spalten, von denen $\alpha' (T_2 - \Theta_2)$ durch eine Gerade, $\Theta_2 A$ durch den Punkt Θ_2 dargestellt wird, über die sich das parabolische Glied $\alpha' \beta' (\tau_2 - \vartheta_2)^2$ derart lagert, dafs insgesamt die Kurve $\Theta_2 B$ resultiert. Diese Kurve schneidet die Gerade $\Theta_1 W_1$ im Punkte W, welches mithin der Temperaturdifferenz $\Theta_1 - \Theta_2$ zugeordnet ist.

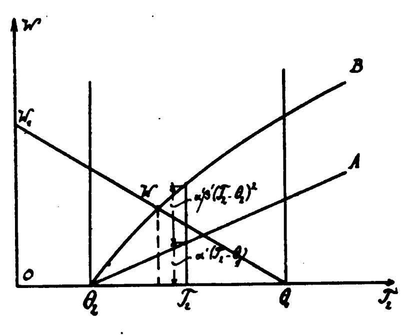


Fig. 118.

Ändert nun die wärmeabgebende Flüssigkeit ihre Temperatur Θ_1 während des Hinstreichens an der Heizfläche, so hat man nur die dem höchsten und tiefsten Werte dieser Temperatur eventuell unter Berücksichtigung der mit ihr veränderlichen Geschwindigkeit u entsprechenden Geraden $\Theta_1 W_1$ zu ziehen, welche auf der Kurve Θ_2 B ein Stück begrenzen, dessen Mitte ungefähr der mittleren Temperaturdifferenz $\Theta_1 - \Theta_2$ zugeordnet sein dürfte. Damit aber ergibt sich schliefslich der mittlere Wärmedurchgangskoeffizient der ganzen Heizfläche zu

$$\lambda = \frac{W}{\Theta_1 - \Theta_2}.$$

Ist die Heizfläche, was in der Wirklichkeit häufig zutrifft, durch Ablagerung einer dünnen Schicht irgendeiner Substanz (z. B. Kesselstein, Flugasche usw.) verunreinigt, so wird dadurch der Temperatursprung und damit der Übergangskoeffizient α der Wand nach der benachbarten Flüssigkeit nicht

beeinträchtigt. Ist also λ_0 wieder der Durchgangskoeffizient für eine unendlich dünne Wand, so ist er für die reine Platte von der Dicke l gegeben durch

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{l}{k}$$

und, wenn die Platte noch mit einer Schicht von der Dicke l' und dem Wärmeleitungskoeffizienten k' belegt ist,

$$\frac{1}{\lambda'} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{l}{k} + \frac{l'}{k'}.$$

Durch Subtraktion beider Werte folgt alsdann

$$\frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda} = \frac{l'}{k'}$$

oder

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = 1 + \frac{l'}{k'}\lambda \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (15)$$

d. h. die Änderung des Wärmeleitungskoeffizienten durch eine Verunreinigung der Heizfläche ist von dem Absolutwerte desselben abhängig. Infolgedessen wird bei hohen Werten von λ, wie in Dampfkesseln, ein Ansatz von Kesselstein oder von Flugasche den Wärmedurchgang äufserst ungünstig beeinflussen, während für kleine λ, z. B. beim Wärmeübergang zwischen Gasen in Überhitzern Verunreinigungen fast bedeutungslos sind.

§ 38. Theorie der Heizapparate.

Die Änderung des Temperaturgefälles. Parallelstrom- und der Gegenstromapparat. Der Wärmeaustausch in beiden. Der Wirkungsgrad der Heizapparate.

Nach Feststellung des mittleren Wärmeübertragungskoeffizienten λ im letzten Paragraphen können wir zur Untersuchung der gebräuchlichen Heizapparate schreiten, welche sich durch die Bewegung der miteinander in Wärmeaustausch tretenden Flüssigkeiten längs der Heizflächen unterscheiden. Wir setzen dabei zunächst voraus, dafs beide Flüssigkeiten ihre Temperatur infolge des Wärmeaustausches ändern, während ihre spezifische Wärme konstant sein möge.

Die allgemein veränderlichen Temperaturen der Flüssigkeiten zu beiden Seiten der Heizfläche an einer beliebigen Stelle bezeichnen wir wieder mit Θ_1 und Θ_2, die miteinander gleichzeitig in Wärmeaustausch begriffenen Flüssigkeitsmengen mit G_1 und G_2, und deren spezifische Wärmen mit c_1 und c_2. Durch die im Zeitelement dt von einer Flüssigkeit zur andern übertretende Wärme dQ wird alsdann die Temperatur der ersten um $d\Theta_1$ erniedrigt, diejenige der zweiten um $d\Theta_2$ erhöht, so zwar, daſs ohne Wärmeverluste, die wir uns durch eine ideale Umhüllung des ganzen Apparate verhütet denken,

$$dQ = - G_1 c_1 d\Theta_1 = + G_2 c_2 d\Theta_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

ist. Mit den Anfangstemperaturen $\Theta_1' \; \Theta_2'$ und den Endtemperaturen $\Theta_1'' \; \Theta_2''$, welche den Ungleichungen

$$\Theta_1' > \Theta_1'', \qquad \Theta_2' < \Theta_2'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

genügen, folgt somit aus (1) der gesamte Wärmeübergang

$$Q = G_1 c_1 (\Theta_1' - \Theta_1'') = G_2 c_2 (\Theta_2'' - \Theta_2') \quad . \quad . \quad (3)$$

und zwar ganz unabhängig von der Anordnung der Heizflächen bzw. der Bewegung der Flüssigkeiten längs derselben sowie von der dabei verflossenen Zeit.

Nunmehr wollen wir als ersten einfachsten Fall voraussetzen, daſs an allen Stellen der Heizfläche gleichzeitig dasselbe Temperaturgefälle $\Theta_1 - \Theta_2$ herrscht oder auch, daſs alle Elemente der beiden Flüssigkeiten infolge des Wärmeaustausches ihre Temperaturen Θ_1 bzw. Θ_2 zu gleicher Zeit ändern. Ein solcher Vorgang wird sich etwa in der durch Fig. 119 dargestellten Anordnung vollziehen, bei der die Elemente der Flüssigkeitsmengen G_1 und G_2 nur senkrecht zur Heizfläche sich bewegen können, um den Temperaturausgleich innerhalb jeder Flüssigkeit herzustellen. Alsdann ist der Wärmeübergang in der Zeiteinheit $dQ : dt$ lediglich proportional dem augenblicklichen Temperaturgefälle $\Theta_1 - \Theta_2$ und der Gröſse der Heizfläche, also

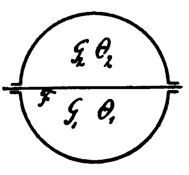


Fig. 119.

$$dQ = F\lambda\,(\Theta_1 - \Theta_2)\,dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Nach (1) ist aber

$$d\Theta_1 = -\frac{dQ}{G_1 c_1}, \quad d\Theta_2 = +\frac{dQ}{G_2 c_2}$$

oder

$$d(\Theta_1 - \Theta_2) = -dQ\left(\frac{1}{G_1 c_1} + \frac{1}{G_2 c_2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1\text{a})$$

Dies gibt mit (4)

$$-F\lambda\left(\frac{1}{G_1 c_1} + \frac{1}{G_2 c_2}\right) dt = \frac{d(\Theta_1 - \Theta_2)}{\Theta_1 - \Theta_2},$$

oder nach Integration zwischen den Grenzen Θ_1' Θ_2' Θ_1'' Θ_2'' innerhalb der Zeit t

$$-F\lambda\left(\frac{1}{G_1 c_1} + \frac{1}{G_2 c_2}\right) t = \lg n \frac{\Theta_1'' - \Theta_2''}{\Theta_1' - \Theta_2'} \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Dafür können wir aber auch schreiben

$$\Theta_1'' - \Theta_2'' = (\Theta_1' - \Theta_2')\, e^{-F\lambda\left(\frac{1}{G_1 c_1} + \frac{1}{G_1 c_1}\right)t} \quad . \quad . \quad (5\text{a}),$$

woraus man erkennt, dafs das Temperaturgefälle zwischen den beiden Körpern G_1 und G_2 in unserem Apparate asymptotisch mit der Zeit t abnimmt, also niemals ganz verschwinden kann.[1]) In Wirklichkeit

[1]) Dieser Satz erlaubt eine bemerkenswerte Folgerung kosmischer Natur, welche an unsere Ausführungen am Schlusse von § 15 anknüpft. Würden nämlich alle Wärmeübergänge zwischen den Bestandteilen eines nach aufsen isolierten Systems (z. B. der Welt) auf dem oben geschilderten Wege vor sich gehen, wobei es nach dem vorigen Paragraphen gleichgültig ist, ob eine Zwischenwand vorhanden ist oder nicht, so hätten wir es jedenfalls nur noch mit nicht umkehrbaren Prozessen zu tun, durch welche die Entropie des Systems ständig wächst. Sie erreicht nun ihren Maximalwert, wenn infolge des Verschwindens aller Temperaturdifferenzen überhaupt kein weiterer Wärmeaustausch mehr möglich ist. Dies tritt aber nach der Gl. (1a), welche ohne weiteres auch auf beliebig viele Körper G ausgedehnt werden kann, erst in unendlich ferner Zeit ein, so dafs auch in dem ungünstigten Falle nur irreversibler Vorgänge in der Natur ein absoluter Stillstand in derselben in endlicher Zeit nicht zu erwarten ist. Allerdings verlieren diese Betrachtungen ihren Sinn, wenn die Zahl der in Wärmeaustausch begriffenen Körper G und damit das Weltsystem selbst unendlich grofs anzunehmen wäre.

wird natürlich der Temperaturausgleich schon in endlicher Zeit bis auf praktisch unmerkliche Unterschiede sich vollzogen haben.

Führen wir schliefslich in Gl. (5) die Wärmemenge Q selbst an Stelle der Produkte $G_1 c_1$ und $G_2 c_2$ mit Hilfe von (3) ein, so erhalten wir die Gleichung

$$Q = F \cdot \lambda t \frac{(\Theta' - \Theta_2') - (\Theta_1'' - \Theta_2'')}{\lg n(\Theta_1' - \Theta_2') - \lg n(\Theta_1'' - \Theta_2'')} \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Dauert der Vorgang nur kurze Zeit, so wird auch das Temperaturgefälle $\Theta_1 - \Theta_2$ sich nur wenig ändern und wir dürfen angenähert setzen

$$\lg n \frac{\Theta_1' - \Theta_2'}{\Theta_1'' - \Theta_2''} = 2 \frac{\Theta_1' - \Theta_2' - \Theta_1'' + \Theta_2''}{\Theta_1' - \Theta_2' + \Theta_1'' - \Theta_2''} \quad . \quad . \quad (7),$$

womit (6) übergeht in die Näherungsformel

$$Q' = F \lambda t \left(\frac{\Theta_1' + \Theta_1''}{2} - \frac{\Theta_2' + \Theta_2''}{2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad (6a),$$

d. h. der Wärmedurchgang ist angenähert dem mittleren Temperaturgefälle proportional. Da nun der wahre Wert des Nenners von (6) stets gröfser ist als der angenäherte nach (7), so mufs umgekehrt $Q < Q'$ sein, d. h. die Näherungsrechnung führt stets auf zu grofse Werte für den Wärmedurchgang oder, wenn letztere durch den Versuch als gegeben angesehen wird, auf zu kleine Werte des Übergangskoeffizienten λ.

Ist beispielsweise

$$\frac{\Theta_1' - \Theta_2'}{\Theta_1'' - \Theta_2''} = 2, \text{ also } 2 \frac{\Theta_1' - \Theta_2' - \Theta_1'' + \Theta_2''}{\Theta_1' - \Theta_2' + \Theta_1'' - \Theta_2''} = \frac{2}{3} = 0{,}667,$$

so folgt mit

$$\lg n \frac{\Theta_1' - \Theta_2'}{\Theta_1'' - \Theta_2''} = \lg n\, 2 = 0{,}693$$

$$\frac{Q'}{Q} = \frac{0{,}693}{0{,}667} = 1{,}039$$

oder ein Fehler von 3,9 %. Daraus geht hervor, dafs die Näherungsformel (6a) sowie Ergebnisse, welche mit ihrer Hilfe aus Versuchen abgeleitet sind, nur mit Vorsicht gebraucht werden sollten.

Bleibt im speziellen Falle eine der Temperaturen z. B. Θ_2 konstant, so hat man mit $\Theta_2' = \Theta_2'' = \Theta_2$ an Stelle von (6)

$$Q = F \cdot \lambda t \frac{\Theta_1' - \Theta_1''}{\lg n\,(\Theta_1' - \Theta_2) - \lg n\,(\Theta_1'' - \Theta_2)} \quad . \quad . \quad (6b),$$

oder auch wegen (3)

$$F \cdot \lambda \cdot t = G_1 c_1 \lg n \frac{\Theta_1' - \Theta_2}{\Theta_1'' - \Theta_2} \quad \ldots \quad (5\text{b}),$$

eine Formel, die wir auch aus (5) mit $c_2 = \infty$ entsprechend der isothermen Zustandsänderung von G_2 hätten ableiten können. Wir betrachten nunmehr den Fall, dafs die beiden Flüssigkeiten G_1 und G_2 längs der Heizfläche hinströmen. Zu beiden Seiten eines Elementes dF derselben werden alsdann die Temperaturen Θ_1 und Θ_2 herrschen, und zwar werden dieselben, wenn die Strömung stationär verläuft, unabhängig von der Zeit sein. Wir haben infolgedessen für den Wärmedurchgang durch dF in der Zeit t an Stelle von (4) zu setzen

$$dQ = \lambda t (\Theta_1 - \Theta_2)\, dF \quad \ldots \ldots \quad (8)$$

Schreiten wir nun in der Heizfläche im Sinne der Strömung des Wärmeabgebenden Körpers G_1 fort, so nimmt dessen Temperatur mit wachsendem F ab, während diejenige von G_2 zu- oder abnimmt, je nachdem diese Flüssigkeit parallel oder entgegengesetzt zu G_1 an der Fläche hinströmt. Wir haben mithin an Stelle von (1)

$$dQ = -G_1 c_1\, d\Theta_1 = \pm G_2 c_2\, d\Theta_2 \quad \ldots \quad (9),$$

je nachdem der Wärmeaustausch in einem Parallelstrom- oder einem Gegenstromapparat (Fig. 120) vor sich geht. Aus (9) folgt weiterhin

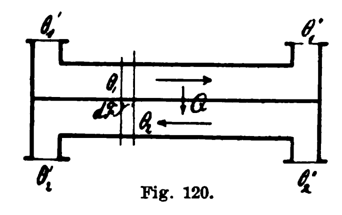


Fig. 120.

$$d(\Theta_1 - \Theta_2) = -dQ \left(\frac{1}{G_1 c_1} \pm \frac{1}{G_2 c_2}\right) \quad \ldots \quad (9\text{a}),$$

und in Verbindung mit (8)

$$-t\lambda \left(\frac{1}{G_1 c_1} \pm \frac{1}{G_2 c_2}\right) dF = \frac{d(\Theta_1 - \Theta_2)}{\Theta_1 - \Theta_2},$$

oder nach Integration über die ganze Heizfläche

$$-F\lambda t\left(\frac{1}{G_1 c_1} \pm \frac{1}{G_2 c_2}\right) = \lg n \frac{\Theta_1'' - \Theta_2''}{\Theta_1' - \Theta_2'} \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Hierin beziehen sich die Temperaturen Θ_1' Θ_2' sowie Θ_1'' Θ_2'' nicht mehr auf die Flüssigkeiten zu Beginn oder nach Abschlufs des Wärmeaustausches, sondern auf den Anfang und das Ende der Heizfläche, wie denn überhaupt die ganze Entwicklung sich von der obigen nur dadurch unterschied, dafs jetzt die Variable t mit F vertauscht wurde, abgesehen vom Vorzeichen vor $G_2 c_2$. Für den Parallelstrombetrieb mit $+G_2 c_2$ verschwindet der Einflufs dieses Unterschiedes ganz, so dafs hierfür Gl. (10) sofort durch (5) ersetzt werden kann, und alle eben aus dieser Formel gezogenen Schlüsse hierfür gültig bleiben.

Wir brauchen uns darum nur noch mit dem Gegenstrombetrieb näher zu befassen, für den nach Gl. (10)

$$-F\lambda t\left(\frac{1}{G_1 c_1} - \frac{1}{G_2 c_2}\right) = \lg n \frac{\Theta_1'' - \Theta_2''}{\Theta_1' - \Theta_2'} \quad . \quad . \quad (10\text{a}),$$

oder

$$\Theta_1'' - \Theta_2'' = (\Theta_1' - \Theta_2')\, e^{-F\lambda\left(\frac{1}{G_1 c_1} - \frac{1}{G_2 c_2}\right)t} \quad . \quad . \quad (10\text{b})$$

gilt. Das Temperaturgefälle nimmt demnach längs der Fläche ab oder zu, je nachdem $G_1 c_1 \gtrless G_2 c_2$, und bleibt für $G_1 c_1 = G_2 c_2$ konstant.

Da nun allgemein hierfür nach (9a)

$$(\Theta_1'' - \Theta_2'') - (\Theta_1' - \Theta_2') = -Q\left(\frac{1}{G_1 c_1} - \frac{1}{G_2 c_2}\right),$$

so folgt für den Wärmeübergang selbst durch Elimination von $G_1 c_1$, $G_2 c_2$ aus (10a) wieder die Gl. (6), welche somit allen hier besprochenen Gattungen von Heizapparaten gerecht wird. Um nun dieselben in ihrer Leistungsfähigkeit miteinander zu vergleichen, schreiben wir für (6)

$$\frac{F\lambda t}{Q} = \frac{\lg n \dfrac{\Theta_1' - \Theta_2'}{\Theta_1'' - \Theta_2''}}{(\Theta_1' - \Theta_2') - (\Theta_1'' - \Theta_2'')}$$

und entwickeln den lgn in eine Reihe, deren einzelne Glieder mit dem Nenner zu dividieren sind. Auf diese Weise ergibt sich der Ausdruck

$$\frac{F\lambda t}{2Q} = \frac{1}{(\Theta_1' - \Theta_2') + (\Theta_1'' - \Theta_2'')} + \frac{1}{3}\frac{\left\{(\Theta_1' - \Theta_2') - (\Theta_1'' - \Theta_2'')\right\}^2}{\left\{(\Theta_1' - \Theta_2') + (\Theta_1'' - \Theta_2'')\right\}^3} + \ldots \quad 6c,$$

dessen einzelne Terme in den Zählern gerade Potenzen der Differenzen des anfänglichen und schliefslichen Temperaturgefälles, in den Nennern dagegen ungerade Potenzen der Summen der Temperaturgefälle enthalten. Die Terme sind demnach sämtlich positiv. Da nun beim Parallelstrom die Temperaturkurven (Fig. 121) der beiden Körper entgegengesetzte, beim Gegenstrom dagegen gleiche Neigungen besitzen, so wird bei gleichem mittleren Temperaturgefälle $\frac{1}{2}\left(\Theta_1' - \Theta_2' + \Theta_1'' - \Theta_2''\right)$ die Differenz des anfänglichen und schliefslichen Gefälles beim Gegenstrom absolut kleiner sein müssen als beim Parallelstrom. Dies trifft alsdann auf die ganze Reihe (6) zu, so dafs man **für gleiches mittleres Temperaturgefälle im Gegenstromapparat für denselben Wärmedurchgang in der Zeiteinheit eine kleinere Heizfläche benötigt als im Parallelstromapparat.**

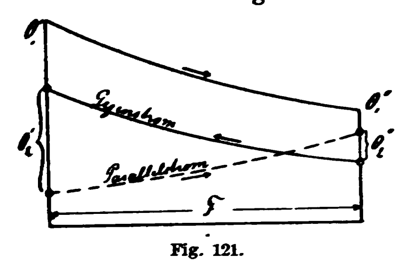


Fig. 121.

Aus der Figur 121 geht überdies klar hervor, dafs man **mit dem Gegenstromapparat bei gleichem mittleren Temperaturgefälle einen viel vollkommeneren Wärmeaustausch erreichen kann als mit dem Parallelstromapparat.** Infolgedessen werden die ersteren auch stets in der Praxis bevorzugt. In derselben sind nun gewöhnlich die in der Zeiteinheit miteinander in Wärmeaustausch tretenden Körpergewichte mit ihren spezifischen Wärmen, also die Produkte

$$\frac{G_1 c_1}{t} \quad \text{und} \quad \frac{G_2 c_2}{t}$$

nebst der Anfangstemperatur Θ_1' des Wärme abgebenden Körpers G_1 und der tiefsten Temperatur des aufnehmenden G_2 gegeben. Alsdann besteht die aus (9) hervorgehende Gleichung

$$\frac{\Theta_1' - \Theta_1''}{\Theta_2' - \Theta_2''} = \pm \frac{G_2 c_2}{G_1 c_1} \quad \ldots\ldots \quad (11),$$

worin für Gegenstrom (siehe Fig. 121) das positive, für Parallelstrom das negative Vorzeichen zu wählen ist. Soll nun G_2 auf eine bestimmte Temperatur erwärmt werden, so ist durch (11) die Endtemperatur von G_1 gegeben. Nur wenn diese Endtemperatur höher liegt, also die höchste von G_2, ist man in der Wahl des Apparatensystems ganz unbeschränkt, während man für niedere Θ_1'' auf Gegenstromapparate angewiesen bleibt.

Beispielsweise seien $\frac{G_1}{t} = 2000$ kg Heizgase von 900° C stündlich gegeben, durch welche $\frac{G_2}{t} = 1500$ kg Verbrennungsluft von 20° C auf 500° C erwärmt werden sollen. Die spezifische Wärme beider Körper sei $c_1 = c_2 = 0{,}24$, dann hat man nach (11)

$$\Theta_1' - \Theta_2'' = \frac{1500}{2000} 480° = 360°,$$

d. h. die Heizgase verlassen den Apparat mit 900 — 360 = 540°. Da diese Temperatur über der oberen Temperatur der Verbrennungsluft liegt, so kann man sowohl Parallelstrom- als auch Gegenstromapparate anwenden. Im ersteren Falle ist für G_2

$$\Theta_2' = 273 + 20, \quad \Theta_2'' = 273 + 500,$$

im letzteren dagegen

$$\Theta_2'' = 273 + 20, \quad \Theta_2' = 273 + 500,$$

während für G_1 in beiden Fällen

$$\Theta_1' = 273 + 900, \quad \Theta_2'' = 273 + 540$$

ist. Für Parallelstrom ergibt alsdann (6)

$$\frac{F \lambda t}{Q} = \frac{\lg n \frac{900 - 20}{540 - 500}}{(900 - 20) - (540 - 500)} = \lg n \frac{22}{840} = 0{,}00368$$

und für Gegenstrom

$$\frac{F \lambda t}{Q} = \frac{\lg n \frac{900 - 500}{540 - 20}}{(900 - 500) - (540 - 20)} = \lg n \frac{1{,}3}{120} = 0{,}00218.$$

Für ein und dieselbe Leistung verhält sich demnach die Heizfläche des Gegenstromapparates zu der des Parallelapparates wie 1 : 1,69.

Für den Spezialfall $G_1 c_1 = G_2 c_2$ bleibt, wie schon oben festgestellt wurde, im Gegenstromapparat das Temperaturgefälle

konstant, so dafs wir auch hierfür an Stelle von (8) schreiben dürfen

$$Q = \lambda t F (\Theta_1 - \Theta_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8a)$$

Vergröfsern wir nun die Heizfläche, so wird für einen und denselben Wärmeübergang in der Zeiteinheit das Temperaturgefälle abnehmen und für $F = \infty$ schliefslich ganz verschwinden. In diesem praktisch allerdings unerreichbaren Idealfalle wird der Wärmeaustausch vollkommen, d. h. die Körper G_1 und G_2 tauschen ihre Temperaturen vollständig miteinander aus. Der Gegenstromapparat kann alsdann auch als vollkommener Regenerator für die im Körper G_1 nicht weiter verwertbar enthaltene und demnach auf einen andern Körper G_2 zu übertragende Wärme Q bezeichnet werden, da deren von der Temperatur abhängiger Verwandlungswert hierbei keine Veränderung erleidet. Im Gegensatz hierzu steht der Parallelstromapparat, bei dem bestenfalls die Maximaltemperatur von G_2 mit der Minimaltemperatur von G_1 übereinstimmen kann, so dafs dieselbe gemeinsame Endtemperatur erreicht wird wie bei der Mischung der Körper, welche, wie wir früher schon gesehen haben, stets mit einer Entropiezunahme bzw. einem Sinken des Verwandlungswertes verbunden ist.

Auf Grund dieser Überlegungen können wir auch von einem Wirkungsgrade der Heizapparate sprechen, der mithin nichts anderes als den Quotienten der Verwandlungswerte der Wärme vor und nach dem Energieaustausch im Apparate bedeutet. Die vor dem Austausch im Körper G_1 zur Verfügung stehende Wärme ist offenbar nichts anderes als

$$Q = G_1 c_1 (\Theta_1 - \Theta_0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12),$$

wenn wir mit Θ_1 die Maximaltemperatur von G_1 und mit Θ_0 die Minimaltemqeratur von G_2 bezeichnen. Der Temperaturabnahme von Θ_1 auf Θ_0 entspricht nun die Entropieänderung $G_1 c_1 \lg n \frac{\Theta_0}{\Theta_1}$, welche für einen Idealprozefs durch eine Wärmeentziehung Q_0 bei tiefster Temperatur ausgeglichen werden mufs, so zwar, dafs

$$G_1 c_1 \lg n \frac{\Theta_1}{\Theta_0} = \frac{Q_0}{\Theta_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13).$$

Somit ist der Verwandlungswert der Wärme Q_1 bei Durchlaufen des Temperaturgefälles $\Theta_1 - \Theta_2$

$$\frac{AL_1}{Q} = \frac{Q - Q_0}{Q} = 1 - \frac{\Theta_0}{\Theta_1 - \Theta_0} \lg n \frac{\Theta_1}{\Theta_0} \quad . \quad . \quad (14)$$

Ganz ebenso erhalten wir den Verwandlungswert der Wärme im Körper G_2, dessen Temperatur nach der Wärmeaufnahme im Heizapparat Θ_2 sein mufs, so dafs $Q = G_2 c_2 (\Theta_2 - \Theta_0)$, zu

$$\frac{AL_2}{Q} = 1 - \frac{\Theta_0}{\Theta_2 - \Theta_0} \lg n \frac{\Theta_2}{\Theta_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14a),$$

und somit den **Wirkungsgrad des Heizapparates**

$$\eta = \frac{L_2}{L_1} = \frac{1 - \dfrac{\Theta_0}{\Theta_2 - \Theta_0} \lg n \dfrac{\Theta_2}{\Theta_0}}{1 - \dfrac{\Theta_0}{\Theta_1 - \Theta_0} \lg n \dfrac{\Theta_1}{\Theta_0}},$$

oder auch

$$\eta = 1 - \frac{\dfrac{\Theta_0}{\Theta_2 - \Theta_0} \lg n \dfrac{\Theta_2}{\Theta_0} - \dfrac{\Theta_0}{\Theta_1 - \Theta_0} \lg n \dfrac{\Theta_1}{\Theta_0}}{1 - \dfrac{\Theta_0}{\Theta_1 - \Theta_0} \lg n \dfrac{\Theta_1}{\Theta_0}} \quad . \quad (15).$$

Die vorstehenden Betrachtungen gelten natürlich auch für **Dampfkessel**, welche nichts anderes als Heizapparate mit (nahezu) konstanter Temperatur auf einer Seite der Heizfläche darstellen. Haben wir z. B. Heizgase von $\Theta_1 = 1700^\circ$ absol. Temperatur über dem Roste zur Verfügung, während der Dampf eine absol. Temperatur von $\Theta_2 = 440^\circ$ ($\vartheta_2 = 167^\circ$ C), das Speisewasser eine solche von $\Theta_0 = 300^\circ$) $\Theta_0 = 300^\circ$ ($\vartheta_0 = 27^\circ$ C) besitzt, so ergibt Gl. (15) einen thermodynamischen Wirkungsgrad des Kessels

$$\eta = 1 - \frac{\dfrac{300}{140} \lg n \dfrac{440}{300} - \dfrac{300}{1400} \lg n \dfrac{1400}{300}}{1 - \dfrac{300}{1400} \lg n \dfrac{1400}{300}} = 1 - \frac{0{,}821 - 0{,}33}{1 - 0{,}33}$$

oder

$$\eta = 1 - 0{,}73 = 0{,}27.$$

Die in den Heizgasen erhaltene Wärme verliert also durch den irreversiblen Temperatursturz von $\Theta_1 = 1700^\circ$ auf die Dampftemperatur $\Theta_2 = 440^\circ$ schon 73 % ihres Verwandlungswertes, so dafs die im Vergleich zu den Verbrennungsmotoren so niedere Ausnutzung der Dampfmaschinen, wie schon im § 24 erwähnt wurde, wesentlich im geringen thermischen Wirkungsgrad des Kessels beruht. Daraus erhellt

auch deutlich der Wert der Überhitzung, durch welche ein Teil des Temperatursturzes nutzbar gemacht werden kann. Wird z. B. der Dampf in einen an unserem Kessel angeschlossenen Überhitzer auf $\Theta_2 = 600^0$ ($\vartheta_2 = 327^0$) überhitzt, so ergibt sich ein thermischer Wirkungsgrad des nunmehr aus Kessel und Überhitzer bestehenden Heizapparates von

$$\eta = 1 - \frac{\frac{300}{300} \lg n \frac{600}{300} - \frac{300}{1400} \lg n \frac{1400}{300}}{1 - \frac{300}{1400} \lg n \frac{1400}{300}} = 1 - \frac{0{,}693 - 0{,}33}{1 - 0{,}33}$$

oder

$$\eta = 1 - 0{,}54 = 0{,}46,$$

also eine Erhöhung des Verwandlungswertes der Wärme um ca. 70 % gegenüber dem Nafsdampfbetriebe. Es braucht wohl kaum noch hervorgehoben zu werden, dafs der hier berechnete thermische Wirkungsgrad eines Kessel nichts zu tun hat mit dem gewöhnlich in der Praxis so bezeichneten Bruchteil der auf den Dampf übertragenen Wärmetönung der Brennstoffe, welcher lediglich über die Wärmeverluste der Vorrichtung Aufschlufs gibt.

§ 39. Periodisch veränderliche Wärmeströmung.

Die Abhängigkeit der Temperatur von Ort und Zeit. Die Wärmebewegung in den Zylinderdeckeln einer Wärmekraftmaschine. Der Einflufs der Umdrehungsdauer und des Temperaturgefälles.

Die in dem letzten Paragraphen behandelte stationäre Wärmeströmung stellt lediglich einen speziellen Fall viel allgemeinerer Erscheinungen dar, welche auch technisch eine grofse Rolle spielen. Lassen wir nämlich die Voraussetzung des stationären Verlaufes, nämlich die Unabhängigkeit der Temperatur an allen Stellen von der Zeit fallen, so wird auch das Temperaturgefälle in einem und demselben Körper in der Stromrichtung der Wärme im allgemeinen nicht mehr konstant bleiben, sondern sowohl von Element zu Element, wie auch von einem Augenblick zum andern sich ändern. Um diese Änderung festzustellen, schneiden wir wie in § 37 eine Platte von der Fläche F und der Dicke dx aus dem Körper normal zur Wärmeströmung heraus. Fig. 122. Bedeutet dann wieder k den als konstant vorausgesetzten Wärme-

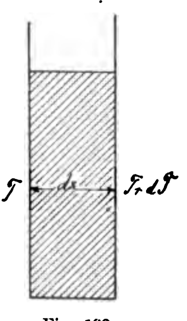


Fig. 122.

leitungskoeffizienten des Materials, so tritt auch an der Stelle x, wo das Temperaturgefälle $dT : dx$ beträgt, nach Gl. (1) § 37 die Wärmemenge $-kF\frac{dT}{dx}dt$ im Zeitelement dt in das Plattenelement hinein und an der gegenüberliegenden Stelle $x + dx$ eine Wärmemenge $-kF\left\{\frac{dT}{dx} + \frac{d}{dx}\left(\frac{dT}{dx}\right)dx\right\}dt$ heraus. Der Wärmeinhalt des Plattenelements wächst daher um die Differenz dieser Beträge, also um $+kF\frac{d^2T}{dx^2}dx\,dt$. Bedeutet nun c die spezifische Wärme des Materials, γ das spezifische Gewicht desselben, so ist der Wasserwert unserer Elementarschicht auch $c\gamma F dx$. Da weiterhin durch die Vermehrung des Wärmeinhalts die Temperatur der Platte an den betrachteten Stellen steigen mufs, so erhalten wir für diesen Zuwachs auch den Betrag $c\gamma F dx dT$, der mit dem oben berechneten für das Zeitelement dt übereinstimmen mufs. Hieraus aber folgt sofort

$$c\gamma F dx dT = kF\frac{d^2T}{dx^2}dx\,dt$$

oder

$$\frac{dT}{dt} = \frac{k}{c\gamma}\frac{d^2T}{dx^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1).$$

Da hiernach die Temperatur bei der nicht stationären Wärmeströmung sowohl von der Zeit t als auch vom Orte, der durch die Konstante x gegeben ist, abhängig erscheint, so empfiehlt es sich, an Stelle der bisher gebrauchten d die der partiellen Differentiation entsprechenden ∂ zu setzen sowie unter Einführung der Abkürzung

$$\frac{k}{c\gamma} = k_0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

für (1)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = k_0\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1a)$$

zu schreiben. Diese Gleichung besagt offenbar, dafs die zeitliche Änderung der Temperatur an einer bestimmten Stelle der örtlichen Änderung des Temperaturgefälles im Sinne der Wärmeströmung direkt proportional ist. Die Abhängigkeit der Temperatur T von den

beiden Urvariabelen t und x ist allerdings durch (1a) noch nicht in allgemein gültiger Weise bestimmt; vielmehr haben wir es hier nur mit einer Bedingungsgleichung zu tun, der die gesuchte, im übrigen aber willkürliche Funktion $T = f(x, t)$ zu genügen hat. Diese Funktion selbst können wir nur durch sog. Grenzbedingungen bestimmen, d. h. dadurch, dafs für bestimmte Werte einer der beiden Variabelen die Abhängigkeit der Temperatur von der anderen unmittelbar gegeben ist. Nachdem so die Funktion T festgelegt ist, bietet es keine Schwierigkeit mehr, mit Hilfe der auch hier noch gültigen Gl. (1) § 37 für den Wärmeflufs

$$dQ = -kF\frac{\partial T}{\partial x}\,dt \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

die durch eine Fläche F in irgend einem Zeitintervall hindurchgehende Wärme durch Integration über die Zeit zu finden, wobei nur für $\frac{\partial T}{\partial x}$ derjenige Ausdruck einzusetzen ist, welcher den Schwankungen von T mit der Zeit für die der Fläche zugeordnete Koordinate x wiedergibt.

Das ganze Verfahren dürfte am einfachsten an einem Beispiel zu erläutern sein, wofür wir die Wärmebewegung im Zylinderdeckel irgend einer Wärmekraftmaschine wählen. Dieser Deckel ist immer ein plattenförmiger Metallkörper, dessen Innenfläche den periodischen Temperaturschwankungen des im Zylinder arbeitenden Mediums ausgesetzt ist, während die Aufsenwand gewöhnlich auf nahezu konstanter Temperatur gehalten wird. Wenn auch infolge der hier kaum kontrollierbaren Temperatursprünge an den Endflächen deren Temperatur nicht mit derjenigen der arbeitenden Körper bzw. der Umgebung momentan identisch sein kann, so werden wir doch einen zeitlich analogen Verlauf voraussetzen dürfen.

Weiterhin ergibt die Überlegung, dafs Temperaturschwankungen an einer der Grenzflächen sich infolge des Temperaturausgleichs nicht mit voller Stärke bis zur andern fortsetzen können, sondern abnehmen müssen. Diesem Verhalten wird man mathematisch am einfachsten durch einen Faktor $e^{-\beta x}$ gerecht, worin x den Abstand der betrachteten Stelle von derjenigen Grenzfläche bedeutet, welche gegebenen Temperaturschwankungen ausgesetzt

ist. Schliefslich folgt aus der Tatsache, dafs die Wärmeleitung und mit ihr der Temperaturausgleich nicht augenblicklich erfolgt, eine Verspätung der Temperaturschwankungen im Innern des Deckels, welche sich rechnerisch durch eine dem Abstand x proportionale Phasenverschiebung δx in der periodischen Funktion ausdrückt. Bedeutet schliefslich α eine der gegebenen Periode der Temperaturschwankung umgekehrt proportionale Zahl, so erhalten wir als partikuläres Integral der partiellen Differentialgleichung (1 a)

$$T = C e^{-\beta x} f(\alpha t - \delta x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4),$$

worin f sowohl durch sin als auch durch cos ersetzt werden kann. Um nun die beiden Konstanten β und δ zu bestimmen, bilden wir die in (1 a) enthaltenen Differentialquotienten, welche mit $\alpha t - \delta x = z$ lauten

$$\frac{\partial T}{\partial t} = C e^{-\beta x} \alpha \frac{df}{dz}$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = - C \beta e^{-\beta x} f(z) - C e^{-\beta x} \delta \frac{df}{dz}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = + C \beta^2 e^{-\beta x} f(z) + 2 C \beta e^{-\beta x} \delta \frac{df}{dz} + C e^{-\beta x} \delta^2 \frac{d^2 f}{dz^2}.$$

Eingesetzt in (1a) folgt daraus die Bedingungsgleichung

$$\left(\frac{\alpha}{k_0} - 2 \beta \delta\right) \frac{df}{dz} = \beta^2 f(z) + \delta^2 \frac{d^2 f}{dz^2} \quad . \quad . \quad . \quad (4\text{a})$$

oder mit $f(z) = \sin z$

$$\left(\frac{\alpha}{k_0} - 2 \beta \delta\right) \cos z = (\beta^2 - \delta^2) \sin z.$$

Dies ist aber für beliebige z nur möglich, wenn gleichzeitig

$$\frac{\alpha}{k_0} = 2 \beta \delta \quad \text{und} \quad \beta^2 = \delta^2$$

oder

$$\beta = \pm \delta = \pm \sqrt{\frac{\alpha}{2 k_0}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

ist. Auf genau dieselbe Bedingung, in der wir entsprechend den der Form (4) zugrunde liegenden Betrachtungen nur die positiven Vorzeichen zu berücksichtigen haben, werden wir mit $f(z) = \cos z$ geführt. Beachten wir ferner, dafs durch eine zweimalige partielle Differentiation nach x, wie sie Gl. (1 a) andeutet, Terme

von der Form $T_0 + \varepsilon x$ verschwinden, so dürfen wir an Stelle von (4) mit Rücksicht auf (5) für unser Integral auch schreiben

$$T = T_0 + \varepsilon x + A e^{-x\sqrt{\frac{\alpha}{2k_0}}} \cos\left(\alpha t - x\sqrt{\frac{\alpha}{2k_0}}\right)$$

$$+ B e^{-x\sqrt{\frac{\alpha}{2k_0}}} \sin\left(\alpha t - x\sqrt{\frac{\alpha}{2k_0}}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6).$$

Dieser Ausdruck wird dann zu einem vollständigen Integral, wenn die zeitliche Temperaturänderung an der Innenwand des Deckels, d. h. für $x = 0$, durch

$$T = T_0 + A \cos \alpha t + B \sin \alpha t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6a)$$

gegeben ist, wie man aus dem Vergleich mit (6) sofort erkennt. Hierin bedeutet T_0 offenbar die Mitteltemperatur der Innenwand, und ε in Gl. (6) das mittlere Temperaturgefälle in der Platte, während die periodischen Glieder die Temperaturschwankungen darstellen. Bezeichnen wir die Mitteltemperatur auf der Aufsenwandung des Deckels, also für $x = l$ mit T_1, so ist offenbar

$$\varepsilon = \frac{T_1 - T_0}{l} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6b).$$

Damit haben wir alle Konstanten in unserem Integral bis auf die durch äufsere Bedingungen gegebenen Gröfsen A, B, α bestimmt und die Temperaturverteilung im Zylinderdeckel für den einfachen Fall des durch (6a) gegebenen zeitlichen Verlaufs der Innentemperatur eindeutig festgestellt. Es bleibt uns nunmehr noch die Verfolgung des Wärmestromes selbst übrig, den wir für jede Stelle durch Integration aus Gl. (3) erhalten, nachdem wir den Differentialquotienten $\partial T : \partial x$ aus (6) bestimmt haben. Derselbe ist allgemein mit (6b)

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T_1 - T_0}{l} - (A + B) e^{-x\sqrt{\frac{\alpha}{2k_0}}} \sqrt{\frac{\alpha}{2k_0}} \cos\left(\alpha t - x\sqrt{\frac{\alpha}{2k_0}}\right)$$

$$+ (A - B) e^{-x\sqrt{\frac{\alpha}{2k_0}}} \sqrt{\frac{\alpha}{2k_0}} \sin\left(\alpha t - x\sqrt{\frac{\alpha}{2k_0}}\right) \quad . \quad . \quad (7)$$

und speziell für die Innenwand $x = 0$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_0 = \frac{T_1 - T_0}{l} - (A+B)\sqrt{\frac{a}{2\,k_0}}\cos a t + (A-B)\sqrt{\frac{a}{2\,k_0}}\sin a t \quad (7\,\mathrm{a})$$

Setzen wir dies in (3) bzw.

$$Q = -\,k F \int_0^t \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right) dt \;.\;.\;.\;.\;.\;. \quad (3\,\mathrm{a})$$

ein, so folgt für den Wärmedurchgang in der Zeit t

$$\frac{Q}{k F} = \frac{T_0 - T_1}{l} t + \frac{A+B}{\sqrt{2\,k_0\,a}} \sin a t - \frac{A-B}{\sqrt{2\,k_0\,a}}(1 - \cos a t) \quad . \quad (8).$$

Der Wärmestrom zerfällt hiernach in unserem Falle in einem der Zeit direkt proportionalen und einem periodischen (oder auch fluktuierenden) Teil. Der erstere entspricht der stationären Bewegung bei konstanten Grenztemperaturen T_0 und T_1; er liefert mithin diejenige Wärme, welche stetig aus dem Zylinderinnern durch den Deckel entweicht bzw. bei höherer Aufsentemperatur (d. h. bei geheiztem Deckel) den im Innern arbeitenden Körper zugeführt wird. Der zweite Teil dagegen ergibt einen periodischen Wärmeaustausch des Zylinderinnern mit dem Deckelmaterial; er verschwindet bei der Integration über die volle Periode $t = t_0 = \frac{2\pi}{a}$. Damit ist nun noch nicht gesagt, dafs von diesem Glied keine Verluste herrühren können, da offenbar die dem im Zylinderinnern arbeitenden Körper bei hoher Temperatur entzogene Wärme demselben bei niederer Temperatur wieder zugeführt wird, wodurch zum mindesten ihr Verwandlungswert sinkt. Handelt es sich z. B. um eine Dampfmaschine, so gibt der Dampf während des Eintritts und der Expansion Wärme an die Wandung ab, um sie während des Hinausschiebens wieder zu empfangen. Tritt alsdann der Dampf unmittelbar in die Atmosphäre oder in den Kondensator, so ist die von der Wandung zurückerhaltene Wärme doch für den Arbeitsprozefs verloren; sie kommt nur im Falle von Verbundmaschinen für den folgenden Zylinder, natürlich mit vermindertem Arbeitswert, zur Geltung.

Die Gröfse dieses Verlustes in der Zeiteinheit ist nun nach Gl. (8) indirekt proportional dem Werte

von $\sqrt{a}$ oder direkt proportional $\sqrt{t_0}$, d. i. der Wurzel aus der Umdrehungsdauer der Maschine, welche mit der Periode der Temperaturschwankung im Zylinderinnern übereinstimmt. Aufserdem aber ist er nach (8) und (6a) dieser durch A und B gegebenen Temperaturschwankung selbst direkt proportional, während der stationäre Teil des Verlustes nur noch von der Temperaturdifferenz zu beiden Seiten des Deckels und dessen Dicke, nicht aber von der Umdrehungsdauer abhängt.

Da nun auch für die Zylinderwandungen die Verhältnisse, wenn auch wegen des an ihnen hinstreichenden Kolbens verwickelter, so doch prinzipiell ähnlich liegen, so folgt aus unserer Betrachtung, dafs die gesamten Wärmeverluste infolge des Einflusses der leitenden Wandung, auf die Zeiteinheit bezogen, für rasch laufende Maschinen kleiner ausfallen als für langsam gehende von denselben Dimensionen. Dieses Verhältnis wird noch günstiger, wenn wir beachten, dafs die ersteren bei gleichen Pressungen, also auch gleichen Temperaturen, eine gröfsere Arbeit zu leisten imstande sind, auf die dann ein absolut geringerer Wärmeverlust entfällt als auf die kleinere Leistung der letzteren.

Beispielsweise möge die Temperaturschwankung an der Innenwand des Deckels einer Dampfmaschine sich zwischen $+70^\circ$ und $+130^\circ$ bewegen, was mit Rücksicht auf den Temperatursprung zwischen Wand und Dampf von etwa 20° einer Eintrittstemperatur von 150° und einer Austritts- oder Kondensatortemperatur von $+50^\circ$ entspricht. Aufserdem sei der Beginn der Zeitrechnung so gewählt, dafs wir für (6a) mit $A = 0$ einfacher für Celsiusgrade

$$\tau = \tau_0 + B \sin \alpha t$$

schreiben dürfen, worin $\tau_0 = \frac{130 + 70}{2} = 100^\circ$ und $B = \frac{130 - 70}{2} = 30^\circ$ zu setzen ist. Alsdann kann man zunächst die Temperaturschwankung in Fig. 123 für die Innenwand $x = 0$ als Sinuslinie eintragen, wenn als Abszissen die Werte von αt gewählt werden. Beträgt weiterhin die Temperatur an der Aufsenwand mit einem Temperatursprung von etwa 60° gegen die Luft (ca. $+20^\circ$) $\tau_1 = 80^\circ$, so ist

$$-\varepsilon = \frac{\tau_0 - \tau_1}{l} = \frac{100 - 80}{l} = \frac{20}{l}$$

und man erhält mit $k = 40$ für die Dicke von $l = 2$ cm $= 0{,}02$ m pro Stunde und $F = 1$ qm einen stationären Wärmedurchgang von

$$\frac{Q'}{Ft} = \frac{\tau_0 - \tau_1}{l} k = \frac{20}{0{,}02} \cdot 40 = 40\,000 \text{ WE.}$$

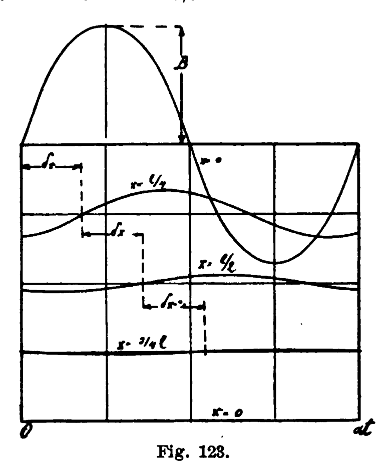


Fig. 123.

Die Temperaturverteilung im Deckel ist nunmehr mit $A = 0$ durch die Gleichung

$$\tau = \tau_0 - \frac{\tau_0 - \tau_1}{l} x + B e^{-x\sqrt{\frac{\alpha}{2k_0}}} \sin\left(\alpha t - x\sqrt{\frac{\alpha}{2k_0}}\right)$$

gegeben, deren Konstanten sich leicht bestimmen lassen, wenn man $\alpha = \frac{2\pi}{t_0}$, d. h. die Periode der Maschine kennt. Wir wollen dieselbe einmal zu 1 Sekunde, das andere Mal zu $1/2$ Sekunde oder $t_0 = \frac{1}{3600}$ bzw. $\frac{1}{7200}$ Stunde ansetzen, um den Einfluſs dieser Zahl auf den Verlauf der Erscheinung festzustellen. Es entspricht dies Umdrehungszahlen von $n = 60$ bzw. 120 in der Minute. Da für Guſseisen $k = 40$, $c = 0{,}11$, $\gamma = 7250$ kg/cbm ist, so folgt $c\gamma = 800$ und $k_0 = \frac{k}{c\gamma} = 0{,}05$, also

$$\text{für } n = \quad 60 \qquad 120$$

$$\alpha = \frac{2\pi}{t_0} = 2\pi \cdot 3600, \quad 2\pi \cdot 7200$$

$$\sqrt{\frac{\alpha}{2k_0}} = \sqrt{\frac{\pi}{k_0 t_0}} = \quad 475{,}8, \quad 672{,}5,$$

und damit geht unsere Gleichung für $n = 60$ über in

$$\tau = 100 - 1000x + 30e^{-475{,}8x} \sin (2\pi \cdot 3600\,t - 475{,}8x)$$

bzw. für $n = 120$ in

$$\tau = 100 - 1000x + 30e^{-672{,}5x} \sin (2\pi \cdot 3600\,t - 672{,}5x).$$

Weiterhin folgt

für $x =$	0,	0,005,	0,010,	0,015,	0,020 m
$30e^{-475{,}8x} =$	30°,	2,77°,	0,25°,	0,024°,	0,002°
$30e^{-672{,}5x} =$	30°,	1,04°,	0,036°,	0,001°,	0,000°

d. h. die Temperaturschwankungen, welche in Fig. 123 schematisch dargestellt sind, werden bei 60 Touren in der Tiefe von 1,5 cm bei 120 Touren sogar schon bei 1 cm fast unmerklich. Die Abnahme der Schwankungen mit steigender Umdrehungszahl ist jedenfalls besonders auffällig.

Der fluktuierende Teil der Wärme berechnet sich schliefslich aus (8) mit $A = 0$ zu

$$\frac{Q'}{F} = \frac{kB}{\sqrt{2k_0\alpha}} (\cos \alpha t - 1 + \sin \alpha t),$$

wobei die Zeit von $t = 0$ an gerechnet ist. Da nun in der ersten Hälfte der Periode dieselbe Wärme in die Wandung hineinwandert, welche in der zweiten wieder heraustritt, so haben wir, um den fluktuierenden Teil selbst zu finden, nur $t = \frac{1}{2} t_0$ oder $\alpha t = \frac{\pi}{2}$ zu setzen und erhalten so für den gesuchten Betrag während einer Maschinenumdrehung

$$\left(\frac{Q'}{F}\right)_{t_0} = \pm \frac{2kB}{\sqrt{2k_0\alpha}}$$

Setzen wir die obigen Konstanten hier ein, so folgt

für $n =$	60	120 pro Minute
$\frac{2kB}{\sqrt{2k_0\alpha}} =$	50	36 » »

und da im ersten Falle 3600, im zweiten 7200 Umdrehungen in der Stunde vollzogen werden, der stündlich fluktuierende Betrag pro 1 qm

$$\frac{Q'}{F} = 180\,000 \text{ WE bzw. } 259\,200 \text{ WE},$$

also in jedem Falle viel mehr als die gleichzeitig stationär durch die Wandung strömende Wärme. Daraus geht hervor, dafs man in der Praxis den aus der periodischen Wärmebewegung rein entspringenden

Verlusten viel mehr Aufmerksamkeit zu schenken hat, als der nach aufsen entweichenden Wärme, die lediglich von dem mittleren Temperaturgefälle in der Wandung herrührt. Die fluktuierende Wärme ist aber einerseits mit B proportional dem Temperaturgefälle des arbeitenden Körpers im Zylinderinnern und dann mit $\sqrt{\alpha}$ der Wurzel aus der Umdrehungszahl n der Maschine, während die Leistung der letzteren unter sonst gleichen Verhältnissen mit n selbst zunimmt. Es erscheint demnach zweckmäfsig, nicht nur die Maschinen rasch laufen zu lassen, sondern auch das Temperaturgefälle in den Zylindern so klein als möglich zu wählen, eine Erkenntnis, welche zur Verteilung der Arbeit auf mehrere Zylinder in den sog. Verbundmaschinen geführt hat.

Im allgemeinen liegen allerdings die Verhältnisse insofern verwickelter, als die Temperaturschwankung im Zylinderinnern nicht durch die einfache dreigliedrige Formel (6a) wiedergegeben werden kann, sondern, da jedenfalls die Periodizität gewahrt bleibt, durch eine periodische oder Fouriersche Reihe von der Form

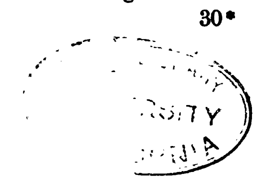
$$\begin{aligned} T = T_0 &+ A_1 \cos \alpha t + A_2 \cos 2 \alpha t + \cdots \\ &+ B_1 \sin \alpha t + B_2 \sin 2 \alpha t + \cdots \end{aligned} \quad . \quad . \quad (9)$$

darzustellen ist. Derselben entspricht dann auch eine Reihe als vollständiges Integral der partiellen Differentialgleichung (1a), deren Koeffizienten sich in ganz derselben Weise wie oben [siehe Gl. (4) und (6)] aus (9) berechnen lassen. Durch Differentiation der neuen Reihe nach x und Einsetzen in (3a) ergibt sich schliefslich eine letzte Reihe für den Wärmeflufs analog (8), der auch im allgemeinsten Falle in einen stationären und fluktuierenden Teil zerfällt. Da die ganze Untersuchung infolge der Bestimmung zahlreicher Koeffizienten sehr zeitraubend ist, ohne uns prinzipiell etwas Neues zu bieten, so wollen wir auf eine weitere Verfolgung des Problems verzichten.[1])

Ebenso können wir uns an dieser Stelle nicht näher auf die periodische Wärmebewegung in verschiedenen Richtungen

[1]) Siehe hierüber: Kirsch »Die Bewegung der Wärme in den Zylinderwandungen der Dampfmaschine«. Leipzig 1886.

Die Koeffizientenbestimmung Fourierscher Reihen aus graphisch vorgelegten Funktionen kann im Bd. I dieses Werkes (Lorenz, Techn. Mechanik starrer Systeme) S. 211 u. ff. nachgelesen werden.



x, y, z einlassen, für welche, wie man leicht erkennt, an Stelle von (1a) die Gleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = k_0 \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right)$$

tritt. Mit Hilfe der dieser Gleichung genügenden Integrale verfolgt man u. a. in der theoretischen Physik die Temperaturschwankungen an der Erdoberfläche bzw. die säkulare Abkühlung des ganzen Erdballes. In einfachster Form kann man auch hierauf dieselben Überlegungen anwenden wie oben auf die Wärmebewegung im Dampfzylinderdeckel, nur dafs hier die Oberflächentemperatur wenigstens zwei Schwankungen, und zwar mit einer täglichen und einer jährlichen Periode, erleidet. Beide Schwankungen pflanzen sich mit rasch abnehmender Stärke in das Innere der Erde fort, wobei ganz wie bei einer und derselben Maschine mit verschiedener Tourenzahl die raschere Schwankung viel eher unmerklich werden mufs wie die langsame. Dieser Schlufs wird denn auch durch die Beobachtung vollauf bestätigt.

§ 40. Die Wärmeleitung in Gasen.

Die kinetische Erklärung der Wärmeleitung in Gasen. Die mittlere Weglänge. Der Wärmeleitungskoeffizient der Gase. Die relative mittlere Geschwindigkeit der Moleküle. Innere Reibung der Gase.

Die Bewegung der Wärme in Gasen vollzieht sich ähnlich wie in Flüssigkeiten vorwiegend durch Aufwärtsströmung der erwärmten, also leichteren Teile, und Mischung derselben mit kälteren an höher gelegenen Stellen. Wir haben es demnach hier mit einer Störung des mechanischen Gleichgewichts der übereinander gelagerten Schichten durch die Wärme zu tun, dessen Wiederherstellung mit Bewegungserscheinungen verbunden ist, wie man am deutlichsten aus den von Luftströmungen begleiteten Druck- und Temperaturschwankungen der Atmosphäre erkennt. Diese konvektive Wärmebewegung ist nun im allgemeinen so kräftig, dafs man früher in ihr die einzige Möglichkeit eines Wärmeaustausches durch Gase vermutete, eine eigentliche Wärmeleitung, bei welcher die materiellen Teile innerhalb mefsbarer Zeiten ihren Platz nicht ändern, dagegen für ausgeschlossen hielt. Dazu kam, dafs die Wärmebewegung

in Gasen stets noch mit Strahlungserscheinungen verknüpft ist, welche ebenfalls geeignet waren, eine etwa vorhandene, zweifellos nur schwache Wärmeleitung zu überdecken. Dafs eine solche doch vorhanden war, schlofs Magnus aus Beobachtungen über die Erkaltungsgeschwindigkeit fester Körper in verschiedenen Gasen, während Stefan zuerst (1872) die Wärmeleitung von Gasen nach Methoden gemessen hat, welche später vor allem von Winkelmann sehr vervollkommnet wurden.

Zur Erklärung der Wärmeleitung in Gasen müssen wir auf die kinetische Vorstellung ihrer Natur zurückgreifen. Wir denken uns in dem zu untersuchenden Gase, dessen Temperatur lediglich in einer Richtung x veränderlich sein möge, senkrecht hierzu eine Ebene von der Fläche F, durch welche der Wärmeaustausch so von statten geht, dafs Gasmoleküle mit verschiedenem Energieinhalt von beiden Seiten übertreten. Bedeutet n die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit, so befinden sich in einer Scheibe von der Dicke dx und der Grundfläche F: $nF\,dx$ Moleküle, von denen der dritte Teil mit einer mittleren Molekulargeschwindigkeit w normal zur Grundfläche, und zwar zu gleichen Teilen auf dieselbe zu wie von ihr hinweg bewegt gedacht werden kann, ohne dafs am Gleichgewichtszustande etwas gestört wird. Nennen wir nun weiter l die mittlere Weglänge, die ein Molekül zwischen zwei Zusammenstöfsen zurücklegt und t die zum Zurücklegen dieses Weges nötige Zeit, so ist

$$l = tw$$

und wir erhalten die Zahl der in der Zeiteinheit aus der Schicht $F\,dx$ die Grundfläche passierenden Moleküle zu

$$\frac{F n\,dx}{3t} = \frac{F n w}{3\,l}\,dx$$

mit einer kinetischen Energie von

$$dJ = \frac{F n w}{3\,l}\,dx\,\frac{m\,w^2}{2} = \frac{F \cdot n\,m\,w^3}{6\,l}\,dx \quad . \quad . \quad . \quad (1),$$

worin m die Masse eines Moleküls bedeutet.

Ist nun in der Ebene $x = 0$ die absolute Temperatur T_0, mit der entsprechenden Molekulargeschwindigkeit w_0, so haben wir für die Temperatur T in dem nur kleinen Abstande x

$$T = T_0 + \frac{\partial T}{\partial x} x = T_0 \left(1 + \frac{x}{T_0} \frac{\partial T}{\partial x}\right) \quad . \quad . \quad . \quad (2),$$

oder wegen der kinetischen Definition der Temperatur

$$T = T_0 \left(\frac{w}{w_0}\right)^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Daraus folgt aber

$$\left(\frac{w}{w_0}\right)^2 = 1 + \frac{x}{T_0} \frac{\partial T}{\partial x},$$

womit der Ausdruck (1) für die in der Zeiteinheit die Fläche F passierende Energie übergeht in

$$dJ = \frac{F n m}{6 l} w_0^3 \left(1 + \frac{x}{T_0} \frac{\partial T}{\partial x}\right)^{\frac{3}{2}} dx \quad . \quad . \quad . \quad (1\text{a})$$

Infolge der Kleinheit von x dürfen wir hierfür aber auch angenähert schreiben

$$dJ = \frac{F n m w_0^3}{6 l} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{x}{T_0} \frac{\partial T}{\partial x}\right) dx \quad . \quad . \quad (1\text{b})$$

Auf dem Wege von $x = 0$ bis $x = l$ haben wir somit einen Energiezuwachs der Moleküle im Betrage von

$$\frac{F n m w_0^3}{6 l} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{l}{T_0} \frac{\partial T}{\partial x}\right) dx - \frac{F n m w_0^3}{6 l} dx$$
$$= \frac{1}{4} F n m \frac{w_0^3}{T_0} \frac{\partial T}{\partial x} dx,$$

oder, indem wir über die Schicht von $x = 0$ bis $x = l$ integrieren, d. h. alle Moleküle zusammenfassen, welche bis zur mittleren Weglänge l von F entfernt sind und daher noch innerhalb der mittleren Stofszeit t die Fläche passieren können,

$$J = \frac{1}{4} \frac{F n m w_0^3}{T_0} l \frac{\partial T}{\partial x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1\text{c})$$

Dividieren wir das Wärmeäquivalent dieses Betrags mit F, so erhalten wir den in § 37 eingeführten Wärmedurchgang durch die Flächeneinheit in der Zeiteinheit

$$W = \frac{A J}{F} = k \frac{\partial T}{\partial x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4),$$

worin k den W ä r m e l e i t u n g s k o e f f i z i e n t e n bedeutet. Für diesen aber ergibt sich aus dem Vergleich von (4) mit (1 c)

$$k = \frac{A}{4} \frac{n m w_0^3}{T_0} l.$$

Eliminieren wir schliefslich eine der Gröfsen T_0 oder w_0 durch die Beziehung

$$c_v T_0 = A \frac{w_0^2}{2g},$$

aus der sich natürlich auch (3) ergibt, so erhalten wir

$$k = \frac{g c_v}{2} n m w_0 l = \frac{(g c_v)^{\frac{2}{3}}}{(2A)^{\frac{1}{2}}} n m l T_0^{\frac{1}{2}} \quad . \quad . \quad . \quad (5).$$

Die hierin auftretende mittlere Weglänge l hängt nun sehr eng mit den Dimensionen der Moleküle zusammen, die wir uns als Kugeln vom Durchmesser s vorstellen wollen. Im Augenblicke des Zusammentreffens zweier solcher Kugeln ist ihr Zentralabstand s, so dafs, wenn man sich alle Moleküle punktförmig und im Ruhezustand denkt bis auf eine einzige, man dieser nur den Radius s zuzuschreiben braucht, um dieselbe Zahl von Zusammenstöfsen zu erhalten, als wenn alle Moleküle Kugeln vom Durchmesser s wären. Da nun das bewegte Molekül mit dem Radius s und der Geschwindigkeit w in der Zeiteinheit den Raum $\pi s^2 w$ durchstreicht, so stöfst es in dieser Zeit mit allen darin befindlichen Molekülen zusammen. Deren Zahl und damit diejenige der Zusammenstöfse ist also, wenn n wieder die Molekülzahl in der Volumeinheit bedeutet

$$Z = n \pi s^2 w \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6).$$

Diese Formel ist indessen nur dann zutreffend, wenn w nicht die mittlere absolute, sondern die **mittlere relative Geschwindigkeit** der Moleküle bedeutet, da in Wirklichkeit ja alle in Bewegung sind. Wir müssen also, da wir aus dem Gasgesetz nur die mittlere Absolutgeschwindigkeit berechnen können, die relative in dieser auszudrücken suchen. Bewegen sich zwei Punkte mit den absoluten Geschwindigkeiten w_1 und w_2 (Fig. 124), deren Richtungen um φ voneinander abweichen, so ist Relativgeschwindigkeit[1]) w nichts anderes als die dritte

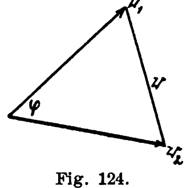


Fig. 124.

1) Siehe auch Lorenz, Techn. Physik. Bd. I. Techn. Mechanik starrer Systeme, Kap. III.

Seite die des aus w_1 und w_2 mit dem Winkel φ gebildeten Dreiecks. Sind dann noch die Absolutgeschwindigkeiten einander gleich, also $w_1 = w_2 = w_0$, so ergibt sich sofort die Relativgeschwindigkeit zu

$$w_r = 2\, w_0 \sin\frac{\varphi}{2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (7).$$

Um nun den Mittelwert von w_r zu finden, denken wir uns um den Anfangspunkt 0 eine Kugel mit dem Radius w_0 beschrieben (Fig. 125). Da jede Bewegungsrichtung möglich und bei der ungeheuren Molekülzahl in einem endlichen Volumen auch gleich wahrscheinlich ist, so stellt jeder Kugelradius die Absolutgeschwindigkeit nach Gröfse und Richtung eines Moleküles dar. Bewegt sich nun ein solches Molekül in der Richtung OP, so braucht man nur, um den Mittelwert seiner Relativgeschwindigkeit gegen alle andern durch Punkte der Kugeloberfläche markierten Moleküle zu finden, jedes Oberflächenelement $d\Omega$ mit der zugehörigen Relativgeschwindigkeit w_r zu multiplizieren und das Integral über die ganze Kugel mit deren Oberfläche zu dividieren.[1])

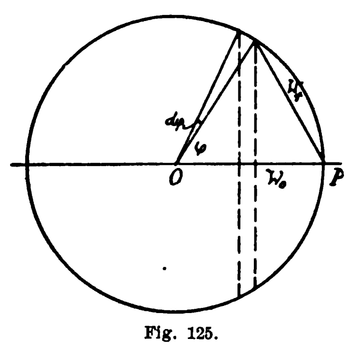


Fig. 125.

Das zum Winkel φ gehörige Oberflächenelement unserer Kugel ist aber ein Ring von der Öffnung $d\varphi$ und der Fläche

$$d\Omega = 2\,\pi\, w_0^2 \sin\varphi\, d\varphi = 4\,\pi\, w_0^2 \sin\frac{\varphi}{2} \cos\frac{\varphi}{2}\, d\varphi \quad . \; . \quad (8),$$

also ist

$$w_r\, d\Omega = 16\,\pi\, w_0^3 \sin^2\frac{\varphi}{2}\, d\left(\sin\frac{\varphi}{2}\right) = \frac{16}{3}\,\pi\, w_0^3\, d\left(\sin\frac{\varphi}{2}\right)^3.$$

Damit also wird die mittlere Relativgeschwindigkeit

$$w = \frac{1}{4\,\pi\, w_0^2}\int_0^\pi w_r\, d\Omega = \frac{4}{3}\, w_0 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

---

[1]) Man übersieht leicht, dafs die Bestimmung der mittleren Relativgeschwindigkeit identisch ist mit derjenigen der mittleren Entfernung eines beliebigen Oberflächenpunktes der Kugel von allen anderen Oberflächenpunkten.

und folglich die mittlere Stofszahl in der Zeiteinheit nach Gl. (6)

$$Z = \frac{4}{3} n \pi s^2 w_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6a)$$

Dividiert man nun den mittleren Weg, welchen ein Molekül in der Zeiteinheit zurücklegt, also w_0 durch Z, so erhält man die schon oben eingeführte mittlere Weglänge l zwischen zwei Zusammenstöfsen, so dafs wir auch haben

$$l = \frac{w_0}{Z} = \frac{3}{4 \pi n s^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

oder auch

$$n l = \frac{3}{4 \pi s^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10a)$$

Das in (5) auftretende Produkt $n l$ ist demnach mit den Dimensionen der Moleküle selbst gegeben und kann ebenso wie die Masse derselben als konstant angesehen werden. Dann aber ist der Wärmeleitungskoeffizient eines Gases der Wurzel aus der absoluten Temperatur desselben proportional und vom Drucke unabhängig.

Die letztere Schlufsfolgerung der Theorie wurde schon 1872 durch Stefans Versuche bestätigt, während die Veränderlichkeit mit der Temperatur erst neuerdings von Grätz und E. Müller (1900) festgestellt wurde. Der letztere fand für Luft unter Zuhilfenahme der sehr zuverlässigen Ergebnisse Winkelmanns

$$k = 0{,}0000569\ (1 + 0{,}00196\ \tau) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11),$$

wenn absolut, d. h. die Wärme in Grammkalorien, die Längen in Zentimetern und die Zeit in Sekunden gemessen wird. In technischen Einheiten, d. h. für WE, Meter und Stunden ergibt dies

$$k = 0{,}0205\ (1 + 0{,}00196\ \tau) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11a),$$

also im Vergleich zu Kupfer ($k = 300$) etwa den 15000. Teil. Die Veränderlichkeit der Wärmeleitungskonstante der Luft entspricht der 0,57. Potenz der absoluten Temperatur, bestätigt also ungefähr die Forderung der Theorie. Weitere Messungen Winkelmanns haben ergeben bei 0° C im absoluten Mafssystem

für	H_2	N_2	O_2	N_2O	CO_2
$k \cdot 10^5 =$	33,24	5,24	5,63	3,63	3,17.

Mit Hilfe dieser Werte ist man imstande, die mittlere Weglänge l selbst für die verschiedenen Gase aus (5) zu berechnen, nachdem man durch Einführung des spezifischen Gewichts $\gamma = nmg$ die Gl. (5) auf die Form

$$k = \frac{c_v}{2} \gamma w_0 l \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5a)$$

gebracht hat. So findet man z. B. für Luft mit $w = 485$ m pro Sek., $c_v = 0{,}1685$, $\gamma = 1{,}293$ und $k = \frac{0{,}0205}{3600}$ (pro 1 Sek.)

$$l = 1{,}075 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 1{,}075 \cdot 10^{-5} \text{ cm}.$$

Hiermit gestattet Gl. (10a) die Berechnung eines oberen Grenzwertes des Moleküldurchmessers s, wenn man beachtet, daſs das von den Molekülen bei höchster Verdichtung eingenommene Gesamtvolumen durch

$$V = \frac{4}{3} n \pi \left(\frac{s}{2}\right)^3 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (12)$$

gegeben ist. Eingesetzt in (10a) gibt dies

$$s = 8\, V l \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (13)$$

In dieser von Loschmidt (1865) aufgestellten und zur Berechnung von Moleküldimensionen benutzten Formel hat man sich, da schon in (12) die Molekülzahl n auf die Volumeinheit des Gases bezog, in die rechte Seite dieser Volumeinheit dividiert zu denken, wodurch die Dimensionen beider Seiten einander gleich werden. Loschmidt setzt nun für V das Volumen ein, welches die Moleküle des in der Volumeinheit enthaltenen Gases nach der Verflüssigung einnehmen. Würden z. B. die in 1 cbm bei 0^0 enthaltenen Luftmoleküle in flüssigem Zustande 1,25 l = 0,0013 cbm einnehmen, so würde der Durchmesser der einzelnen Moleküle sich aus (13) mit Hilfe des oben berechneten Wertes für l zu

$$s = 0{,}00125 \cdot 8 \cdot l = 0{,}01 \cdot l = 1{,}075 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$$

ergeben. Die Zahl n der Moleküle in der Volumeinheit, d. h. in 1 cbm, folgt schlieſslich aus (12).

Der Wärmeleitungskoeffizient des Gases steht übrigens noch in einer merkwürdigen Beziehung zu einer andern Gröſse, nämlich zum Koeffizienten der inneren Reibung, die wir

der Vollständigkeit halber noch ableiten wollen. Bewegt sich nämlich ein Gas so in einer Richtung, daſs einander parallele Schichten nicht dieselbe Geschwindigkeit u besitzen, so werden dieselben aufeinander Reibungskräfte R ausüben, welche der Berührungsfläche F und der Änderung der Geschwindigkeit senkrecht zur Schicht proportional sind. Nennen wir diese Normalrichtung x, so haben wir die Gleichung

$$R = F\varrho \frac{\partial u}{\partial x} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (14),$$

worin ϱ als Koeffizient der inneren Reibung bezeichnet wird. Nach der kinetischen Auffassung der Gase entsteht diese Reibung einfach dadurch, daſs durch die Fläche F fortwährend Moleküle übertreten, welche, von der rascher bewegten Seite kommend, die langsamer strömende beschleunigen oder aber, von der langsamer flieſsenden Schicht kommend, die raschere verzögern. Beim Zurücklegen des kleinen Weges $x = l$ ändert demnach ein Molekül seine Bewegungssgröſse um

$$m\left(u + \frac{\partial u}{\partial x} l\right) - m u = m \frac{\partial u}{\partial x} l.$$

Nun beträgt aber die Zahl der aus einer Schicht von der Dicke dx übertretenden Moleküle pro Zeiteinheit (siehe oben) $\frac{F n\, dx}{3 t} = \frac{F n w}{3 l}\, dx$ und folglich die Änderung der Bewegungsgröſse in dieser Zeit

$$dR = \frac{F n m w}{3 l}\, l\, dx \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{F n m w}{3} \frac{\partial u}{\partial x}\, dx.$$

Integrieren wir diesen Ausdruck von $x = 0$ bis $x = l$, analog der Gl. (1b), so folgt schlieſslich für die Reibung

$$R = \frac{F n m w l}{3} \frac{\partial u}{\partial x} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (15)$$

und für den Reibungskoeffizienten aus dem Vergleich mit (14)

$$\varrho = \frac{n m l w}{3} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (16)$$

oder auch mit Rücksicht auf (5)

$$k = \frac{3}{2} g c_v \varrho \quad \ldots \ldots \ldots \quad (17).$$

so dafs der Koeffizient der inneren Reibung eines Gases dem Wärmeleitungskoeffizienten desselben direkt proportional, mithin unabhängig vom Drucke und mit der Wurzel aus der absoluten Temperatur veränderlich sein wird. Dieser von Maxwell entdeckte Satz wird durch die Versuche von O. E. Meyer gut bestätigt, während E. Müller neuerdings eine raschere Veränderlichkeit desReibungskoeffizienten mit der Temperatur gefunden haben will.

Da sich nun die Gasreibung ohne Zuhilfenahme thermischer Gröfsen auf rein mechanischem Wege recht exakt messen läfst. so ist es zweifellos richtiger, den Reibungskoeffizienten ϱ als Ausgangspunkt für Schlufsfolgerungen über die mittlere Weglänge und die Gröfse der Moleküle zu wählen. Ja es scheint, als ob man auch mit Hilfe der Gl. (17) aus ϱ für den Wärmeleitungskoeffizienten genauere Werte erhalten würde als auf dem direkten Wege des Versuchs.

§ 41. Das Wesen der Wärmestrahlung.

Die Identität von Licht- und Wärmestrahlung, das Emissions- und Absorptionsvermögen. Der vollkommene schwarze, vollkommen durchlässige und vollkommen spiegelnde Körper. Die Lumineszenz.

Hängt man an einem Stativ dicht nebeneinander drei gleichgebaute Quecksilberthermometer A, B, C auf, von denen die Glaskugel des ersten A unverändert bleibt, die des zweiten B durch Berufsung geschwärzt und die des letzten C versilbert ist, so werden zunächst alle eine und dieselbe Temperatur, nämlich diejenige der umgebenden Luft anzeigen. Bringt man nun in die Nähe der Thermometer eine Wärmequelle, z. B. eine gewöhnliche Gasflamme, so beginnen sofort die drei Thermometer zu steigen. Dieses Steigen erfolgt indessen nicht gleichmäfsig, sondern besonders rasch bei dem berufsten Thermometer B, langsamer bei dem mit unveränderter Glaskugel A und am langsamsten bei dem mit versilberter Kugel C (Fig. 126). Nach einiger Zeit bleiben alle drei Thermometer bei ihren Maximaltemperaturen stehen, um sofort nach Entfernung der Wärmequelle zu sinken, und zwar, was die Abkühlungsgeschwindigkeit betrifft, wieder in der Reihenfolge B, A, C. Die Temperatur

fällt anfänglich sehr rasch, um schliefslich sich asymptotisch der ursprünglichen Lufttemperatur zu nähern.[1])

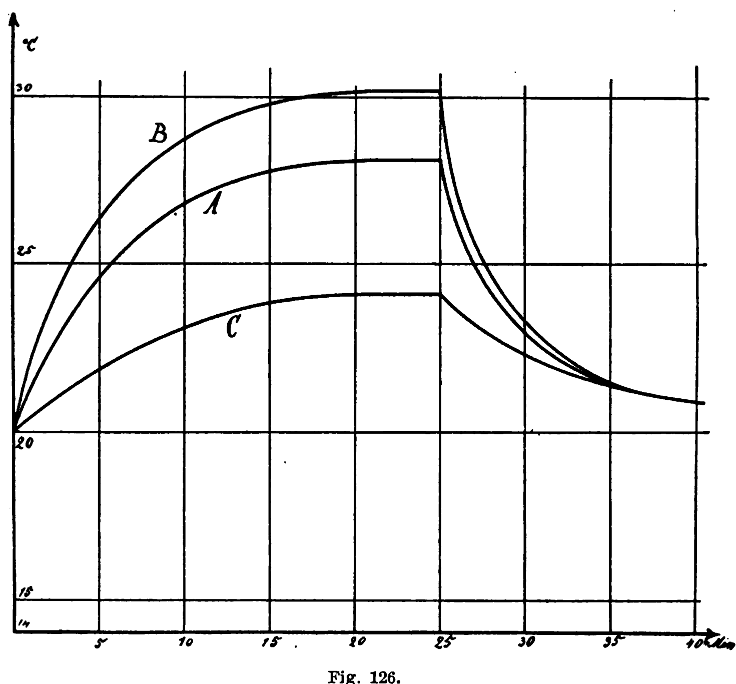


Fig. 126.

Aus dem Umstande, dafs an einer und derselben Stelle die drei Thermometer unter denselben äufseren Einflüssen verschiedene Temperaturen anzeigen, geht zunächst hervor, dafs wir es hier nicht mit einer Folge der Wärmeleitung in der Luft zu tun haben, wozu noch die hiermit unvereinbare grofse Geschwindigkeit der Temperatursteigerung und Abkühlung hinzutritt. Da nun ohne die Belege der Kugeln *B* und *C* alle drei Thermometer gleiche Temperaturen anzeigen, so erkennen wir, dafs nur infolge der Oberflächenbeschaffenheit der Kugeln die Thermometer

---

Diesen ebenso einfachen, wie eleganten Versuch zur Einführung in die Lehre von der Wärmestrahlung hat K. T. Fischer (München) in der Zeitschrift f. d. phys. und chem. Unterricht, Sept. 1900, veröffentlicht.

gleichzeitig verschiedene Wärmemengen unter sonst gleichen Umständen während des Versuchs aufnehmen und abgeben konnten.

Die von der Wärmequelle ausgehende Wärme ist fernerhin auf ihrem Wege bis zu den Thermometern in der Luft nicht oder doch nur zum geringsten Teile nachweisbar, so dafs sie mit dem Verlassen der Wärmequelle verschwunden zu sein und erst an der Oberfläche der Thermometerkugeln wieder aufzutauchen scheint. Diese Tatsache ist aber mit dem Energieprinzip nur durch die Annahme vereinbar, dafs die Wärme selbst an der Oberfläche der Wärmequelle zum gröfsten Teile in eine neue Energieform, die wir als strahlende Wärme oder Wärmestrahlung bezeichnen, übergeht, als solche durch den leeren Raum selbst gradlinig hindurchgeht und erst an den Oberflächen der Thermometerkugeln eine teilweise Rückverwandlung erleidet, während der von diesen Oberflächen nicht aufgenommene Rest einfach zurückgeworfen wird. Dies tritt insbesonders bei spiegelnden Oberflächen ein, weshalb denn auch unser versilbertes Thermometer den gröfsten Teil der zugestrahlten Energie zurückwarf und nur wenig davon in Form von Wärme aufnahm. Durch einen Versuch mit einfachen Planspiegeln überzeugt man sich übrigens leicht, dafs die Wärmestrahlen nach genau denselben Gesetzen von Lichtstrahlen reflektiert werden. Sie lassen sich darum auch durch Hohlspiegel wieder sammeln.

Weiterhin beobachtet man, dafs verschiedene Körper, insbesondere durchsichtige, auch für Wärmestrahlen in hohem Mafse durchlässig sind, und dafs diese wiederum ganz analog den Lichtstrahlen beim Übergang von einem Körper in den andern, z. B. von Luft und Glas, eine Brechung erleiden. Daraus folgt, dafs sie durch geeignete Linsen, ebenso wie oben durch Hohlspiegel konzentriert werden können, eine in der Tat allgemein bekannte Erscheinung (Brennlinse). Beachten wir ferner, dafs z. B. an berufsten Oberflächen das Licht fast vollständig und mit derselben Wirkung verschluckt wird wie reine Wärmestrahlen, so haben wir insgesamt zwischen den Licht- und Wärmestrahlen eine so weitgehende Analogie vor uns, dafs wir auf eine sehr nahe Verwandtschaft beider schliefsen dürfen. Nun mufs

man aus der Interferenz, d. h. aus der abwechselnden Verstärkung und Abschwächung von Lichtstrahlen nach dem Passieren eines feinen Beugungsgitters, darauf schliefsen, dafs dieselben auf Schwingungserscheinungen des den Raum erfüllenden sog. Äthers mit sehr kleinen, aus der Interferenz selbst aber doch recht genau bestimmbaren Wellenlängen beruhen. Nachdem dann Knoblauch (1859) und später auch Langley (1883) dieselben Erscheinungen auch an Wärmestrahlen mit voller Schärfe festgestellt und die Wellenlängen derselben gemessen hatten, unterliegt es keinem Zweifel mehr, dafs Licht- und Wärmestrahlen qualitativ überhaupt identisch sind und sich nur noch durch die Wellenlängen unterscheiden, welche bei reinen Wärmestrahlen durchgehends gröfsere Werte als bei Lichtstrahlen besitzen.

Demgemäfs erscheint es zweckmäfsig, überhaupt nicht mehr von Licht- und Wärmestrahlung, sondern allgemeiner von Energiestrahlung oder Strahlung schlechthin zu sprechen und deren körperlichen Ursprung, gleichgültig ob derselbe leuchtet oder nicht, als Energiequelle zu bezeichnen. Die von ihr ausgehende Energie besteht im allgemeinen aus Strahlen von verschiedensten Wellenlängen, die ebenso nebeneinander bestehen bzw. sich übereinander lagern, wie die Schwingungen elastischer Körper. Die in der Zeiteinheit von einer Energiequelle in die Umgebung ausgestrahlte Energie heifst wohl auch die Gesamtemission dieser Quelle. Da sie erfahrungsgemäfs von deren Konfiguration, d. h. von der Gröfse und Form der Oberfläche der Energiequelle abhängig ist, so rechnet man besser mit der von der Flächeneinheit derselben in der Zeiteinheit ausgestrahlten Energie und nennt diese das Emissionsvermögen des strahlenden Körpers. Demgegenüber versteht man unter dem Absorptionsvermögen eines Körpers den Bruchteil der ihn treffenden Energiestrahlung, welcher an seiner Oberfläche in Wärme verwandelt und vom Körper aufgenommen, also absorbiert wird. Ein Körper, der die gesamte ihn treffende Energie absorbiert, würde demnach das Absorptionsvermögen Eins besitzen. Er müfste, falls diese Energie nur in Lichtstrahlen besteht, von denen er mithin keine reflektiert, absolut schwarz erscheinen, weshalb man ihn auch für alle Strahlungsgattungen als absolut

schwarzen Körper bezeichnet. Es sei gleich hier bemerkt, dafs es in Wirklichkeit keinen solchen Körper gibt, dafs man aber in der Lage ist, ihn mit sehr grofser Annäherung künstlich herzustellen, worauf wir noch zurückkommen werden.

Im Gegensatz hierzu steht der vollkommen durchsichtige oder besser durchlässige Körper, dessen Absorptionsvermögen gleich Null zu setzen ist und der mithin auch durch Bestrahlung seine Temperatur nicht zu ändern vermag.

Mit der Emission eines Körpers und der Absorption seiner Strahlen durch einen anderen ist indessen die Wechselwirkung zwischen beiden noch nicht erschöpft, worauf zuerst Prevost (1809) hingewiesen hat. Denkt man sich nämlich einen festen Körper immer höher erwärmt, so wird nach der mechanischen Auffassung der Wärme die kinetische Energie der kleinsten Teile (hier der Atome) der absoluten Temperatur proportional steigen und mit ihr deren mittlere Geschwindigkeit. Da nun der einem solchen Atom zur Verfügung stehende Raum, wenigstens solange der Körper seine Konfiguration bewahrt, nur in viel geringerem Mafse (nämlich der meist kleinen Ausdehnung entsprechend) wächst, so werden die Atome viel häufiger diesen Raum durcheilen und folglich auch öfter ihre Ruhelagen passieren. Betrachten wir dann die Strahlung als eine Folge der Atombewegungen an der Körperoberfläche, so ist zu erwarten, dafs mit steigender Temperatur die Schwingungsdauer der Ätherwellen zu- und deren Wellenlänge abnimmt. Dies wird durch die Beobachtungen in der Tat vollkommen bestätigt.

Auf Grund dieser Anschauung[1]) mufs aber überhaupt jeder Körper Strahlen aussenden, solange seine kleinsten Teile überhaupt nicht im Ruhezustande sind, d.h. solange seine Temperatur über dem absoluten Nullpunkte liegt.

Zwei mit einander in Wechselwirkung stehende Körper von verschiedener Temperatur werden sich daher gegenseitig Strahlen zusenden, welche teils von

---

[1]) Prevost ging übrigens bei seiner Darlegung von der sog. Emissionstheorie der Wärme aus, nach der jeder Körper Wärmeteilchen aussandte. Diese Theorie wurde durch R. Mayers Energieprinzip gestürzt.

den Körpern absorbiert teils jedoch reflektiert werden. Dabei gibt der höher temperierte mehr Energie ab als er vom kälteren durch Strahlung empfängt, während für diesen das Umgekehrte zutrifft. Infolgedessen müssen sich schliefslich die Temperaturen beider Körper ausgleichen. Will man also die Emission eines Körpers durch seine von einem andern absorbierte Strahlung messen, so darf man nicht übersehen, dafs auch dieser Strahlen aussendet. Nur im Falle, dafs die Temperatur des ersten Körpers sehr hoch gegenüber derjenigen des zweiten ist und dies sich auch während des Versuches nicht wesentlich ändert, darf man in erster Annäherung von der Rückstrahlung absehen.

Sind die beiden miteinander in Wechselwirkung stehenden Körper nach aufsen zu vollkommen isoliert, so kann nach dem zweiten Hauptsatze der Wärmtheorie das einmal erreichte Temperaturgleichgewicht zwischen ihnen nur gestört werden, wenn in einem der Körper selbst Energie, z. B. durch chemische Vorgänge frei wird. Die hieraus hervorgehende, stets mit einer Veränderung der Natur des Körpers verbundene Strahlung bezeichnen wir als Lumineszenz im Gegensatz zu der bisher allein betrachteten und auch in der Folge für uns allein mafsgebenden reinen Temperaturstrahlung, bei der keine Änderung der Körperkonstitution eintritt.

Denken wir uns nun einen Körper ringsum von einer vollkommen spiegelnden Fläche umgeben, so wird diese alle auf sie fallenden Strahlen zurückwerfen. Ist vorher Temperaturgleichgewicht vorhanden, so könnte eine Temperaturänderung der Fläche nur durch Emission an derselben eintreten. Aus der Unmöglichkeit einer solchen Änderung bei reiner Temperaturstrahlung folgt mithin sofort, dafs das Emissionsvermögen eines Körpers mit vollkommen spiegelnder Oberfläche gleich Null ist. Dies gilt auch von dem oben im Gegensatz zum absolut schwarzen erwähnten vollkommen durchlässigen Körper, den wir uns blofs zwischen einen beliebigen Körper und eine vollkommen spiegelnde, beide umfassende Fläche eingeschaltet zu denken brauchen, um einzusehen, dafs die Existenz eines Emissionsvermögens bei mangelnder Absorption eine nicht gerechtfertigte Temperaturänderung hervorrufen müfste.

§ 42. Die Beziehungen zwischen Emission und Absorption.

Der Lambertsche Kosinussatz der Strahlungsintensität. Das Kirchhofsche Gesetz. Der Einflufs von Zwischenmedien auf die Strahlung. Das Reflexionsvermögen und die erborgte Strahlung. Der absolut schwarze Körper von Lummer und Pringsheim.

Die im vorigen Paragraphen gewonnenen Sätze sind, soweit sie sich nicht auf die Idealfälle des absolut schwarzen, absolut spiegelnden und durchlässigen Körper bezogen, im wesentlichen qualitativer Natur. Um über die quantitativen Beziehungen zwischen den beiden, für die Strahlung wichtigsten Gröfsen, das Emissions- und das Absorptionsvermögen, Aufschlufs zu erhalten, betrachten wir zunächst die Ausstrahlung einer punktförmigen Energiequelle 0 (Fig. 127) mit einer Gesamtemission J. Diese verteilt sich gleichmäfsig nach allen Richtungen hin, so dafs auf die Flächeneinheit einer um 0 mit dem Radius 1 konstruierten Kugel der Betrag von $\frac{J}{4\pi}$ treffen würde. In einem elementaren Strahlenbündel von der Öffnung $d\Omega$ wird mithin die Energie $\frac{J}{4\pi} d\Omega$ transportiert und auf das Flächenelement dF übertragen, welches in der Entfernung r von 0 unter dem Winkel $d\Omega$ erscheint. Ist φ der Neigungswinkel der Normalen von dF gegen die Strahlrichtung r, so hat man auch

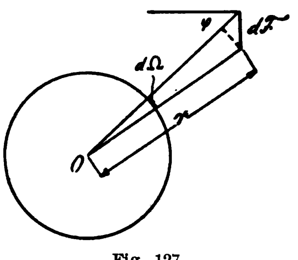


Fig. 127.

$$dF \cos\varphi = r^2 d\Omega,$$

und damit wird die auf das Flächenelement dF entfallende Strahlung

$$dL = J \frac{\cos\varphi}{4\pi r^2} dF \quad \ldots\ldots \quad (1).$$

Von der Richtigkeit dieses Ergebnisses, dafs die Intensität der Bestrahlung einer Fläche dem Kosinus des Neigungswinkels ihrer Normalen gegen die Strahlenrichtung direkt und dem Quadrate der Entfernung von der Energiequelle indirekt pro-

portional ist, kann man sich am leichtesten durch Versuche mit Lichtstrahlen überzeugen, womit zugleich die Grundlage der sog. Photometrie gegeben ist.

Handelt es sich, wie immer in der Wirklichkeit, nicht um eine punktförmige Entropiequelle, sondern um einen Körper, der aus seiner Oberfläche Strahlen aussendet, so lehrt die Erfahrung, dafs z. B. glühende Kugeln dem Auge als gleichförmig leuchtende Scheiben entgegentreten. Dies ist aber nur dadurch möglich, dafs jedes Strahlenbündel mit gleicher Öffnung vom Auge des Beobachters aus diesem dieselbe Licht- bzw. Energiemenge zuführt, unabhängig von der Gröfse des strahlenden Oberflächenelements. Da nun im vorliegenden Falle die Ausstrahlung gleichmäfsig von der ganzen Oberfläche F' ausgeht, so fällt auch jedes Element derselben dF' nur mit seiner Projektion in der Strahlenrichtung ins Gewicht. Mit deren Neigung φ' gegen die Flächennormale (Fig. 128) sowie mit dem Emissionsvermögen E' (d. h. der pro Flächeneinheit in der Zeiteinheit ausgestrahlten Energie) ergibt sich also für die Strahlung von dF' auf ein Element dF im Abstande r mit der Normalenneigung φ gegen die Strahlenrichtung analog (1)

$$dL' = E' \frac{\cos\varphi \cdot \cos\varphi'}{r^2} dF \cdot dF' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

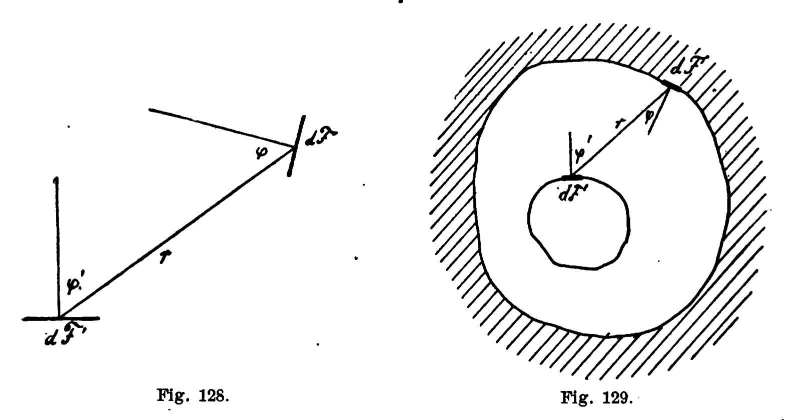


Fig. 128. Fig. 129.

Diesen Ausdruck bezeichnet man wohl auch nach seinem Entdecker als das **Lambertsche Gesetz** oder als den **Kosinussatz der Strahlungsintensität**.

Denken wir uns jetzt das Element dF' einem Körper zugehörig, der von einer Hülle mit der dem Körper zugekehrten Fläche F vollständig umgeben ist (Fig. 129), so ist die Gesamtemission des Körpers auf die Hülle

$$L' = E' \int\int \frac{\cos\varphi \cos\varphi'}{r^2} dF \cdot dF' \quad . \quad . \quad . \quad (2a)$$

und, wenn E das Emissionsvermögen der Hüllenoberfläche F bedeutet, deren Gesamtemission auf den inneren Körper

$$L = E \int\int \frac{\cos\varphi \cos\varphi'}{r^2} dF dF' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2b)$$

Die Doppelintegrale haben in beiden Fällen ein und denselben nur von der Konfiguration des Systems abhängigen Wert K, so dafs wir auch schreiben dürfen

$$\left.\begin{aligned} L' &= E' K, \\ L &= E\,K \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Bezeichnen wir nun das Absorptionsvermögen der Hülle mit A, dasjenige des inneren Körpers mit A', so wird zunächst von der Gesamtemission L der Hülle F vom Körper F' der Betrag $A' L$ absorbiert und $(1 - A') L$ reflektiert, wovon F wiederum den Bruchteil A, also insgesamt $(1 - A') AL$ aufnimmt. Vom Reste $(1 - A')(1 - A) L$, der nach F' zurückgestrahlt wird, nimmt dieses $(1 - A')(1 - A) A' L$ auf und gibt $(1 - A')^2 (1 - A) L$ zurück, wovon F den Betrag $(1 - A')^2 (1 - A) AL$ wieder absorbiert usw. Insgesamt gewinnt also F von seiner eigenen Ausstrahlung den Betrag

$$\begin{aligned} &(1 - A') AL + (1 - A')^2 (1 - A) AL + \ldots \\ &= (1 - A') AL \left\{1 + (1 - A)(1 - A') + (1 - A)^2 (1 - A')^2 + \ldots\right\} \\ &= \frac{(1 - A') AL}{1 - (1 - A)(1 - A')} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4) \end{aligned}$$

wieder zurück. Anderseits behält F von der Ausstrahlung L' von F' den Bruchteil AL', reflektiert $(1 - A) L'$, wovon F' wieder $(1 - A) A' L'$ behält und $(1 - A)(1 - A') L'$ zurückstrahlt. Hiervon bleibt $(1 - A)(1 - A') AL'$ bei F und $(1 - A)^2 (1 - A') L'$ geht nach F' zurück. Mithin ist der Gewinn von F durch die Gesamtstrahlung der Fläche F'

$$AL' + (1 - A)(1 - A')AL' + \ldots$$
$$= AL' \left\{1 + (1 - A)(1 - A') + (1 - A)^2 (1 - A')^2 + \ldots\right\}$$
$$= \frac{AL'}{1 - (1 - A)(1 - A')} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

Besteht nun Temperaturgleichgewicht im System, welches aufsen etwa dadurch vollkommen isoliert ist, dafs die Aufsenfläche der Hülle durch einen vollkommenen Spiegel gebildet wird, so mufs der durch Addition von (4) und (5) dargestellte Energiegewinn der Hülle ihrer Gesamtemission L selbst gleich sein, d. h. es mufs

$$\frac{(1 - A')AL + AL'}{1 - (1 - A)(1 - A')} = L$$

oder

$$AL' = A'L \quad \ldots \ldots \ldots \quad (6)$$

sein. Führen wir in diese Formel, die wir ebenso auch durch Betrachtung des Energiegewinnes von F' hätten ableiten können, die Ausdrücke (3) ein, so fallen die von der Konfiguration abhängigen Oberflächenintegrale K heraus und es bleibt

$$\frac{E}{A} = \frac{E'}{A'} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

d. h. für eine und dieselbe Temperatur hat der Quotient aus dem Emissions- und Absorptionsvermögen für alle Körper denselben Wert (Gesetz von G. Kirchhof 1860). Da nun für den absolut schwarzen Körper das Absorptionsvermögen laut Definition gleich 1 ist, so ergibt sich, dafs sein Emissionsvermögen E_0 unmittelbar schon den Wert des durch (7) gegebenen Quotienten für dieselbe Temperatur darstellt. Wir dürfen deshalb auch an Stelle von (7) ganz allgemein schreiben

$$E = AE_0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (7a),$$

worin sich E und A auf einen beliebigen, E_0 aber auf den absolut schwarzen Körper beziehen, im übrigen aber alle möglichen Strahlengattungen umfassen. Diese unterscheiden sich nun, wie wir schon im letzten Paragraphen sahen, nur durch ihre Wellenlänge λ, welche selbst von 0 bis ∞ anwachsen kann. Man kann darum auch unter Einführung der sog. Emission E_λ

für die Wellenlänge λ die Energie aller Strahlen zwischen den Wellenlängen λ und $\lambda + d\lambda$ in der Form

$$dE = E_\lambda d\lambda \quad \ldots \ldots \ldots \quad (8)$$

und analog für den absolut schwarzen Körper

$$dE_0 = E_{\lambda 0} d\lambda \quad \ldots \ldots \ldots \quad (8a)$$

schreiben. Wenn keine anderen Strahlen, also solche von der Wellenlänge λ bis $\lambda + d\lambda$ vorhanden sind, so mufs auch für die Elemente dE und dE_0 der Kirchhoffsche Satz (7a) gelten, so dafs wir unter Einführung von (8) und (8a) in dieser Gleichung haben

$$E_\lambda = A_\lambda E_{\lambda 0} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (7b),$$

wobei natürlich auch das Absorptionsvermögen A_λ mit der Wellenlänge veränderlich sein kann.

Wir haben bisher immer stillschweigend vorausgesetzt, dafs zwischen den beiden miteinander in Wechselwirkung stehenden Körpern kein dritter (also auch kein Gas) eingeschaltet ist, welcher den Strahlungsvorgang voraussichtlich beeinträchtigen könnte. Um diesen Einflufs wenigstens angenähert festzustellen, denken wir uns zwei auf der Innenseite vollkommen spiegelnde Halbkugeln nach Fig. 130 aneinander gestofsen, von denen die eine B ganz leer, die andere C mit einem für die Strahlen durchlässigen Körper, z. B. Luft, angefüllt ist. An der Berührungsstelle A der Kugeln befindet sich eine feine Öffnung, durch welche zwei in den Kugelmittelpunkten gedachte absolut schwarze Flächenelemente F und F' miteinander in Wechselwirkung treten können. Die von F ausgehenden Strahlen werden bei A gegen die Zentrale gebrochen, so dafs, wenn n den Brechungsindex der Luft in C bedeutet, wegen der Kleinheit der Winkel β und γ der Strahlen gegen die Zentrale

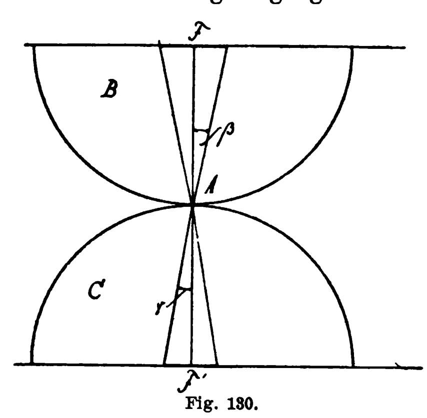


Fig. 130.

$$n = \frac{\sin \beta}{\sin \gamma} = \frac{\beta}{\gamma} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (9)$$

ist. Ebenso ist aber auch

$$\frac{F}{F'} = \frac{\beta^2}{\gamma^2} = n^2 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (9a)$$

und da im Temperaturgleichgewicht die Gesamtemission beider Elemente einander gleich sein mufs,

$$FE = F'E' \quad \ldots \ldots \ldots \quad (9b)$$

oder mit (9a)

$$E' = n^2 E \quad \ldots \ldots \ldots \quad (10)$$

d. h. die Emission eines absolut schwarzen Körpers ist dem Quadrate des Brechungsindex des ihn umgebenden Mediums proportional. Auch diesen Satz[1]) hat Kirchhoff 1860 abgeleitet, worauf ihn Quintius Nilius experimentell soweit bestätigte, als es die von ihm benutzten berufsten Flächen, welche vor allem für die langwelligen Wärmestrahlen nicht als vollkommen schwarz angesehen werden können, gestatteten. Jedenfalls ersieht man hieraus, wie schon aus der Form (7a) des Kirchhoffschen Strahlungsgesetzes, dafs die künstliche Herstellung eines absolut schwarzen Körpers von gröfster praktischer Wichtigkeit für die Anwendung der Theorie sein mufs.

Zunächst erkennt man aus (7a) sofort, da stets das Absorptionsvermögen $A < 1$ ist, dafs auch

$$E < E_0,$$

d. h. dafs das Emissionsvermögen des vollkommen absorbierenden absolut schwarzen Körpers das denkbar höchste sein wird, verglichen mit andern Körpern von derselben Temperatur. Nun ändert sich erfahrungsgemäfs das Absorptionsvermögen aller Körper nur wenig mit der Temperatur, während das Emissionsvermögen stark mit ihr steigt, worauf wir noch näher einzugehen haben. Es wird daher ein bei gewöhnlicher Temperatur durchsichtiger Körper,

---

[1]) E. Mach, dessen ›Prinzipien der Wärmelehre‹ (Leipzig 1896) wir die obige Ableitung wie auch diejenige des Satzes $E = A E_0$ entnehmen, schreibt den Satz irrtümlich Clausius zu, der ihn aber erst später ausgesprochen hat.

z. B. Glas, bei kleinem A auch im glühenden Zustande nur wenig ausstrahlen. Dagegen wird ein dunkler Körper, der bei Zimmertemperatur die meisten Lichtstrahlen verschluckt, in der Glut hell aufleuchten, wie z. B. Tintenstriche auf glühendem Platinblech, welche in kaltem Zustande viel dunkler erscheinen als das Metall. Diese letztere Tatsache, welche anscheinend im Widerspruch zu unserer Theorie steht, ist ganz einfach in der kräftigen Reflexwirkung des Metalls, d. h. gerade in seinem geringen Asorptionsvermögen für Lichtstrahlen begründet. Bezeichnet man das Reflexionsvermögen, d. h. den Bruchteil der auffallenden Energie, welcher von einem Körper zurückgeworfen wird, allgemein mit R, für eine bestimmte Strahlengattung von der Wellenlänge λ dagegen mit R_λ, so steht derselbe mit dem Absorptionsvermögen A_λ in der selbstverständlichen Beziehung

$$A_\lambda + R_\lambda = 1 \quad \ldots \ldots \quad (11)$$

Setzen wir dies in (7 b) ein, so folgt

$$E_\lambda = E_{\lambda_0} - R_\lambda E_{\lambda_0}$$

oder

$$E_{\lambda_0} = E_\lambda + R_\lambda E_{\lambda_0} \quad \ldots \ldots \quad (12),$$

d. h. das Emissionsvermögen eines absolut schwarzen Körpers ist gleich demjenigen eines beliebigen Körpers, vermehrt um den von diesem reflektierten Teil der Bestrahlung durch den schwarzen Körper. Will man also die Strahlung E_{λ_0} eines absolut schwarzen Körpers realisieren, so braucht man nur zu derjenigen E_λ eines beliebigen Körpers den durch das zweite Glied rechts in Gl. (12) angegebenen Betrag, der nach Lummer die erborgte Strahlung heifst, hinzuzufügen. Denkt man sich nun ein Flächenelement dF als Bestandteil eines geschlossenen Hohlraumes von allseitig gleicher Temperatur, so wird dasselbe die Gesamtstrahlung $E_\lambda \, dF$ von der Wellenlänge λ wie auch alle übrigen aussenden und wieder zurückempfangen. Von diesem zurückkommenden Betrage gibt es also vermöge der Reflexion den Betrag $R_\lambda E_\lambda \, dF$ aus und empfängt ebensoviel von der Summe der andern Elemente, um davon wieder $R_\lambda^2 E_\lambda \, dF$ auszustrahlen usw.

Die Emission des Elementes im Hohlraum ist demnach insgesamt

$$E_\lambda(1 + R_\lambda + R_\lambda^2 + \ldots) = \frac{E_\lambda}{1 - R_\lambda}$$

oder mit Rücksicht auf (11) und (7b)

$$\frac{E_\lambda}{1 - R_0} = \frac{E_\lambda}{A_\lambda} = E_{\lambda_0},$$

d. h. in einem geschlossenen gleich temperierten Hohlraum besitzt jedes Flächenelement die Strahlung des absolut schwarzen Körpers, indem es sich von den übrigen Elementen den ihm fehlenden Strahlungsrest

$$R_\lambda E_{\lambda_0} = R_\lambda \frac{E_\lambda}{A_\lambda} = R_\lambda \frac{E_\lambda}{1 - R_\lambda}$$

erborgt. Auf Grund dieser Überlegung konstruierten Lummer und Pringsheim (1895) ihren absolut schwarzen Körper als Hohlraum aus Platinblech, den sie durch elektrische Heizung auf einer sehr gleichmäfsigen Temperatur halten konnten. Durch ein Loch in der Wandung, welches man anbringen mufs, um die Strahlung von aufsen zu beobachten, wird natürlich die absolut schwarze Strahlung etwas gestört, indessen kann dieser Fehler durch Verengung der Öffnung im Vergleich zur Gröfse des Hohlraumes nahezu beliebig klein gehalten werden.

Das Material der Wände des Hohlraumes ist für die Strahlung der Öffnung solange ganz gleichgültig, als die Temperatur der Wandung überall dieselbe Höhe besitzt. Ist z. B. die Metallwand stellenweise mit einer Oxydschicht bedeckt, wie es eingetrocknete Tinte darstellt, so wird das dicht an die Öffnung gebrachte Auge im glühenden Innern diese Flecken nicht unterscheiden. Blendet man dagegen die erborgte Strahlung durch ein Rohr mit nicht zu dünner Wandstärke ab (Fig. 131), welches nicht sofort die Temperatur des Hohlraumes annimmt, so erscheinen sofort wie auch beim frei glühenden Platinblech die darauf befindlichen Flecke hell auf dunklem Grunde.

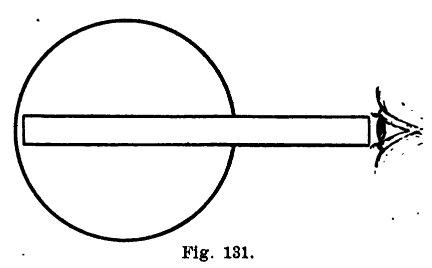


Fig. 131.

Aus dem Umstande, dafs dieser Unterschied hervortritt, trotzdem der Fleck und das Metall genau dieselbe Temperatur besitzen, zieht Lummer mit Recht den Schlufs, dafs unmöglich alle festen Körper bei gleichen Temperaturen zu leuchten anfangen können, wie Draper aus Versuchen mit erhitzten Gewehrläufen gefolgert hatte[1]), auf deren Grund er die untersuchten Substanzen brachte. In diesem Falle verhalten sich diese eben nur nahezu wie absolut schwarze Körper, wodurch sich der für alle gleiche Beginn des Leuchtens bei denselben Temperaturen zwanglos erklärt.

§ 43. Weitere Strahlungsgesetze.

Der Strahlungsdruck. Das Stefan-Boltzmannsche Strahlungsgesetz. Die Wienschen Verschiebungsgesetze. Die Strahlung und Temperatur von Lichtquellen.

Die im vorigen Paragraphen gewonnenen Sätze gründeten sich sämtlich auf das Temperaturgleichgewicht der sich gegenseitig bestrahlenden Körper und können uns daher über die Veränderlichkeit der Strahlung selbst keine Auskunft geben. Die Kenntnis derselben, d. h. ihre Abhängigkeit einerseits von der Temperatur T und dann von der Wellenlänge, ist aber, wie wir sehen werden, von gröfster Bedeutung auch in praktischer Hinsicht. Wir fassen wie bisher wieder einen absolut schwarzen Körper ins Auge, auf den ein der x-Achse paralleles Strahlenbündel vom Querschnitte F auffallen möge. Ändert sich die Temperatur des schwarzen Körpers durch diese Bestrahlung nicht, so mufs dieselbe als stationär betrachtet werden, d. h. es geht durch jeden Querschnitt F des Bündels in der Zeiteinheit dieselben Energiemenge hindurch. Da die Strahlung hierzu eine endliche Zeit gebraucht, so enthält das Strahlenbündel selbst in jedem Augenblicke eine bestimmte Energie, die wir, auf die Volumeinheit bezogen, mit U bezeichnen und uns in mechanischem Masse gemessen denken wollen. Wird nun der schwarze Körper um dx in der Strahlenrichtung verschoben, so entgeht

[1]) Noch Drude hält in seinem von uns mehrfach benutzten ausgezeichneten »Lehrbuch der Optik«, Leipzig 1900, S. 458 an dem Draperschen Gesetz fest, welches Kirchhoff selbst ursprünglich bestätigt zu haben glaubte.

ihm die im Volumelemente $F dx$ enthaltene Strahlungsenergie $UF dx$, um deren Äquivalent in ihm auch weniger Wärme entwickelt wird als im Ruhezustande. Unabhängig hiervon aber ist der Energiestrom durch die Fläche F, so dafs der Unterschied $UF dx$ in Form von mechanischer Arbeit am Körper wieder zum Vorschein kommen mufs. Dieser Arbeit entspricht nun ein Flächendruck p, also im ganzen ein Druck pF in der Strahlenrichtung, so zwar, dafs

$$pF dx = UF \cdot dx$$

oder

$$p = U \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (1)$$

wird. Ein ebenes Strahlenbündel übt mithin auf die Oberflächeneinheit eines absolut schwarzen Körpers einen Strahlungsdruck aus, welcher durch die in der Volumeinheit des Strahlenbündels enthaltene Energie gegeben ist.

Die Energieübertragang durch Strahlung unterscheidet sich hiernach prinzipiell nicht von derjenigen auf mechanischem Wege, z. B. durch eine Zahnstange oder durch einen Treibriemen zwischen zwei Rollen. Bezeichnet man entsprechend der Rollenumfangsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit der Energiestrahlung mit u, so ist die in der Zeiteinheit (Sekunde) auf die Flächeneinheit übertragene Energie

$$U_1 = U \cdot u \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (2)$$

Da man nun in der Lage ist, die Gröfse U_1 direkt zu messen und aufserdem die Strahlungsgeschwindigkeit u bestimmen kann, so ergibt sich hieraus der Strahlungsdruck

$$p = U = \frac{U_1}{u} \quad \ldots \ldots \ldots (3)$$

So fand z. B. Langley für die Sonnenstrahlung normal zur Erdoberfläche (d. h. bei Zenithstellung der Sonne) den Wert 3 Grammkalorien pro 1 qcm und Minute, wovon etwa $^1/_3$ durch die Erdatmosphäre absorbiert wird, auf die feste Erdoberfläche also noch rd. 2 Grammkalorien pro 1 qcm in der Minute entfallen. Dies gibt im mechanischen Mafse

$$\frac{2 \cdot 424}{1000} = 0{,}85 \text{ mkg/qcm in der Minute}$$

oder 0,014 mkg/qcm sekundlich. Da nun die Strahlungsgeschwindigkeit mit derjenigen des Lichtes identisch sein muſs, so haben wir zu setzen

$$u = 3 \cdot 10^5 \text{ km/sek} = 3 \cdot 10^8 \text{ m/sek},$$

woraus sich schlieſslich der Strahlungsdruck zu

$$p = \frac{0{,}014}{3 \cdot 10^8} = 4{,}7 \cdot 10^{-11} \text{ kg/qcm}$$

berechnet. Für den ganzen Erdball ergibt sich hieraus eine vom Sonnenabstande unabhängige Abstoſsung von 75000 Tonnen, ein im Vergleich zur anziehenden Schwerkraft mit rd. $6 \cdot 10^{18}$ Tonnen allerdings verschwindender Betrag. Dagegen ist es möglich, daſs der Strahlungsdruck für sehr kleine Körper die Gravitation durch die Sonne überwiegt, woraus Lebedew die Entstehung der stets von der Sonne abgerichteten Kometenschweife zu erklären versucht. Derselbe Forscher hat auch experimentell den Strahlungsdruck auf radiometrischem Wege gemessen [1]), so daſs man wohl berechtigt ist, auf dieser Grundlage weiter zu bauen.

Im Innern eines Hohlraumes mit überall gleich temperierten Wänden, den wir als absolut schwarzen Körper erkannt haben, wird nun jedes Volumenelement nach allen Richtungen von Strahlen durchsetzt, so daſs wir die Gesamtenergie U pro Volumeinheit ganz ebenso wie in einem kinetisch aufgefaſsten Gase in drei den Koordinatenrichtungen entsprechende, gleich berechtigte, also auch gleich groſse Teile zerlegen können. Analog dem Gasdrucke kommt hiervon nur einer dieser Teile für den Strahlungsdruck auf die Wandung in Betracht, so daſs wir für die beim Verschieben der Fläche F um dx geleistete Arbeit im absolut schwarzen Körper schreiben dürfen

$$dL = \frac{1}{3} UFdx \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

Führen wir nun einem solchen zylindrischen Hohlraum vom unveränderlichen Querschnitte F und der Länge x, also dem Energieinhalte UFx, die Wärme dQ zu, so wird dieselbe einerseits zur Erhöhung des Energieinhaltes, anderseits zur Leistung der Arbeit dL verwendet. Mithin besteht die Gleichung

---

[1]) Lebedew, Annalen der Physik, VI, 1901, S. 433; siehe auch Nichols und Hull, Astrophys. Journal 1901.

$$dQ = A\left\{Fd(Ux) + dL\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5),$$

wenn A wie früher das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet. Nach Einführung von (4) geht dieselbe über in

$$dQ = AF\left\{d(Ux) + \frac{1}{3}\,Udx\right\}$$

oder auch

$$dQ = AF\left(xdU + \frac{4}{3}\,Udx\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5a)$$

Für die Entropiezunahme erhalten wir hieraus

$$dS = \frac{dQ}{T} = AF\left\{x\frac{dU}{T} + \frac{4}{3}\frac{U}{T}dx\right\}$$

oder auch, da U infolge der gleichen Möglichkeit aller Strahlengattungen nur von der Temperatur T abhängen kann, so daſs in dieser Formel überhaupt nur die beiden unabhängigen Veränderlichen x und T vorkommen,

$$\frac{dS}{AF} = \frac{x}{T}\frac{dU}{dT}dT + \frac{4}{3}\frac{U}{T}dx \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Dieser Ausdruck ist aber ein vollständiges Differential, mithin besteht zwischen den Koëffizienten der Differentiale dT und dx auf der rechten Seite die Beziehung

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{x}{T}\frac{dU}{dT}\right) = \frac{4}{3}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{U}{T}\right)$$

oder

$$\frac{1}{T}\frac{dU}{dT} = \frac{4}{3}\frac{1}{T}\frac{dU}{dT} - \frac{4}{3}\frac{U}{T^2}$$

bzw.

$$\frac{dU}{U} = 4\,\frac{dT}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6a)$$

Die Integration dieser Gleichung ergibt aber

$$U = cT^4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

ohne additive Konstante, da für $T = 0$ der Hohlraum auch keinen Energieinhalt besitzen kann, also $U = 0$ sein muſs. Da nun die Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers

jedenfalls nach (4) der Energie U selbst proportional ist, so folgt aus (7), dafs sie mit der vierten Potenz der absoluten Temperatur wächst.

Den Nachweis dieses wichtigen Satzes verdankt man Boltzmann (1884), nachdem schon früher Stefan (1879) ihn aus dem vorhandenen Beobachtungsmaterial empirisch abgeleitet, die Notwendigkeit seiner Beschränkung auf den absolut schwarzen Körper aber nicht erkannt hatte. Bei der experimentellen Prüfung dieses Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetzes darf natürlich nicht übersehen werden, dafs nicht blofs der zu prüfende schwarze Körper strahlt, sondern auch die Mefsvorrichtung, z. B. ein Thermoelement, rückwärts Strahlen aussendet. Ist die Temperatur desselben T_0 und darf es angenähert ebenfalls als schwarzer Körper angesehen werden, so hat man für die von ihm aufgenommene Strahlungsenergie

$$E_1 = C_1 (T^4 - T_0^4) \quad \ldots \ldots \quad (8),$$

worin C_1 eine Konstante bedeutet, deren Berechnung im absoluten Mafse die absolute Messung von E_1 voraussetzt. Eine solche wurde von Kurlbaum (1898) auf elektrischem Wege durchgeführt und ergab im Abstande von 1 cm für 1 qcm $C_1 = 0{,}41 \cdot 10^{-12}$ Grammkalorien pro Sekunde. In der nachstehenden Tabelle, welche Versuche von Lummer und Pringsheim wiedergibt[1]), ist diese Konstante direkt aus reduzierten Galvanometerausschlägen E_1 berechnet, wenn das damit verbundene Bolometer ständig auf $+17^0$ (also $T_0 = 290^0$) gehalten wurde. Die gute Übereinstimmung der so erhaltenen Werte von C_1 liefert zugleich die Bestätigung des Strahlungsgesetzes, während der Mittelwert von C_1 rückwärts eine Berechnung der Temperatur T ermöglicht, deren geringe Abweichungen von den beobachteten Werten sich ungezwungen aus kleinen Ablesungsfehlern erklären. Aufserdem aber zeigt die Tabelle deutlich die durch das Kirchhoffsche Gesetz geforderte Unabhängigkeit der schwarzen Strahlung von dem in der ersten Spalte angegebenen Material des benutzten Hohlraumes.

---

[1]) Lummer: Die Ziele der Leuchttechnik, München 1903, S. 80.

Tabelle XXXII.

Schwarzer Körper	T^0 beobachtet	E_1	$C_1\,10^{10}$	T^0 berechnet	ΔT^0
Siedetopf . . .	373,1	156	127	374,6	— 1,5
Salpeterkessel . .	492,5	638	124	492,0	+ 0,5
» . .	723,0	3 320	124,8	724,3	— 1,3
» . .	745	3 810	126,6	749,1	— 4,1
Chamotteofen . .	810	5 150	121,6	806,5	+ 3,5
» . .	868	6 910	123,3	867,1	+ 0,9
» . .	1378	44 700	124,2	1379	— 1
» . .	1470	57 400	123,1	1468	+ 2
» . .	1497	60 600	120,9	1488	+ 9
» . .	1535	67 800	122,3	1531	+ 4

Mittelwert von $C_1 \cdot 10^{10} = 123{,}8$

Zerlegt man nun die Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers, für die wir nach Gl. (8) des vorigen Paragraphen schreiben dürfen

$$\int_0^\infty E_\lambda\, d\lambda = C_1 T^4 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8\text{a})$$

durch ein Prisma, so kann man auch die jeder einzelnen Wellenlänge λ zugehörige Emission E_λ experimentell bestimmen und in einem Diagramm auftragen (Fig. 132).

Alsdann führt die wegen des asymptotischen Verlaufes nur näherungsweise mögliche Planimetrierung der Fläche wiederum auf die Beziehung (8a), deren Bedeutung hauptsächlich darin beruht, daſs sie uns einen absoluten Temperaturmaſsstab darbietet.

Für die Anwendung des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes in der Technik, z. B. zur Bestimmung der Strahlungsenergie, ist dagegen zu beachten, daſs es streng genommen nur für den absoluten schwarzen Körper gilt, während es an materiellen Körpern durch deren Eigenschaften zweifellos modifiziert wird. So haben Lummer und Kurlbaum gefunden, daſs z. B. die Gesamtstrahlung des reinen Platins mit der fünften, diejenige von Kohle, Eisenoxyd u. a. dagegen mit einer zwischen 4 und 5

liegenden Potenz der Temperatur zunimmt. Für angenähert schwarze Körper kann man übrigens auch schreiben

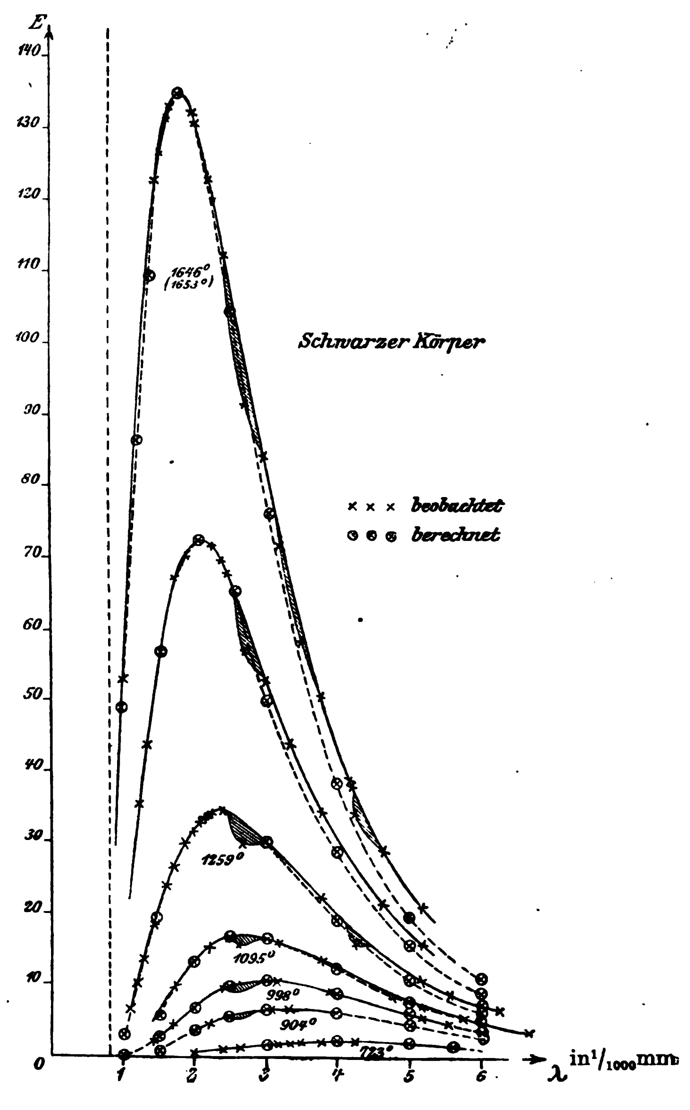


Fig. 132.

$$\frac{E}{F t} = 4{,}33 \cdot \left\{\left(\frac{T}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_0}{100}\right)^4\right\} \quad . \; . \; . \quad (8\,b),$$

worin E in WE, F in qm und t in Stunden einzusetzen sind.

Die Frage der Energieverteilung auf die verschiedenen Wellenlängen in unserem Diagramm, welches man auch als ein Spektrum bezeichnen kann, ist theoretisch noch nicht vollkommen geklärt, obwohl zuverlässige Messungen zwischen den Grenzen von $\lambda = 0{,}0008$ bis $0{,}0060$ mm vorliegen. Da nun die für das Auge wahrnehmbaren Lichtstrahlen Wellenlängen zwischen $\lambda = 0{,}0004$ bis $0{,}0008$ mm besitzen, so erkennt man jedenfalls aus der Extrapolation der unter allen Umständen nach dem Koordinatenanfang zustrebenden Energiekurve, dafs die in den Lichtstrahlen enthaltene Energie nur einen sehr kleinen Bruchteil der Gesamtstrahlung darstellt; oder dafs unsere auf

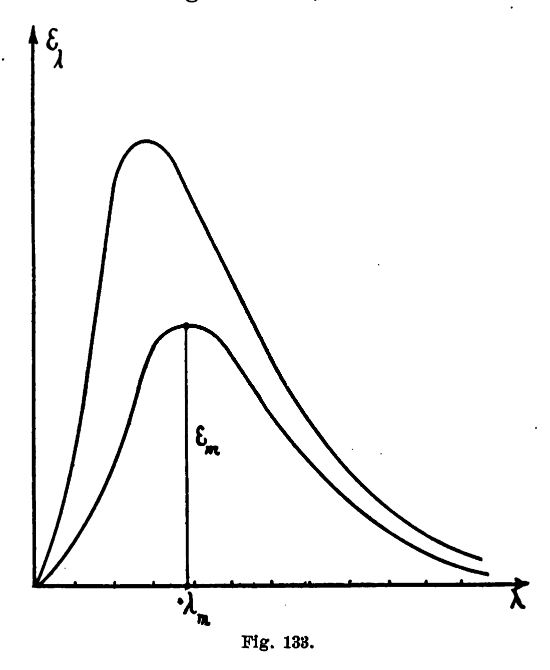


Fig. 133.

Temperaturstrahlung beruhenden Lichtquellen ausnahmslos sehr unökonomisch arbeiten. Eine Verbesserung ist nur durch Steigerung der Temperatur zu erreichen,

da ersichtlich das Energiemaximum E_m der Kurve hierbei dem Bereiche der Lichtstrahlen immer näher kommt. Bildet man nämlich das Produkt aus der dem Energiemaximum entsprechenden Wellenlänge λ_m und der Temperatur nach dem Lummerschen Diagramm (siehe auch Fig. 133) für den schwarzen Körper (siehe Tabelle XXXIII), so ergibt sich eine Konstante, also

$$\lambda_m T = C_2 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (9),$$

und weiterhin folgt auch aus diesen Messungen

$$E_m T^{-5} = C_3 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (10).$$

Diese beiden für die Verschiebung des Energiemaximums der Strahlung mit der Temperatur maßgebenden Sätze hat W. Wien (1893) noch vor ihrer experimentellen Feststellung auf theoretischem Wege abgeleitet. Sie ermöglichen offenbar ebenso wie das Stefan-Boltzmannsche Gesetz eine absolute Temperaturmessung und zeichnen sich ebenso wie dieses durch größte Einfachheit aus.

Tabelle XXXIII.

T beobachtet	λ_m $\mu = 0{,}001$ mm	E_m	$\lambda_m T$	$E_m T^{-5}$	T berechnet	ΔT
°	μ				°	°
1646	1,78	270,6	2928	2246	1653,5	+ 7,5
1460,4	2,04	145,0	2979	2184	1460	− 0,4
1259	2,35	68,8	2959	2176	1257,5	− 1,5
1094,5	2,71	34,0	2966	2164	1092,3	− 2,2
998,5	2,96	21,50	2956	2166	996,5	− 2,0
908,5	3,28	13,66	2980	2208	910,5	+ 1,6
723	4,08	4,28	2950	2166	721,5	+ 1,5
621,2	4,53	2,026	2814	2190	621,3	+ 0,1
	Mittelwerte		2940	2188		

In die Tabelle sind außerdem noch die aus dem Mittelwerte von $C_2 = \lambda_m T$ berechneten Temperaturen eingetragen worden, deren Abweichungen von den beobachteten in der Tat sehr gering ausfallen.

Als Beispiel wollen wir unter der Voraussetzung, daß die Sonne als absolut schwarzer Körper mit reiner Temperaturstrahlung aufgefaßt werden kann, ihre Temperatur bestimmen. Setzen wir in das

Stefan-Boltzmannsche Gesetz mit der Kurlbaumschen Konstante C_1 den Langleyschen Wert von 3 Grammkalorien pro 1 qcm Erdoberfläche in der Minute ein, so folgt für die Sekunde $3 : 60 = 0{,}05$ Grammkalorien. Aufserdem aber hat man hierbei noch die Entfernung r der Sonne nach der im vorigen Paragraphen abgeleiteten Formel (2b) von Lambert zu berücksichten, welche für senkrechte Bestrahlung mit (8) auf

$$d L = C_1 \frac{d F \cdot d F'}{r^2} (T^4 - T_0^4) \quad \ldots \ldots \quad (11)$$

in der Zeiteinheit führt. Bedeutet hierin dF ein Oberflächenelement der Erde, so ist $dL : dF = 0{,}05$ zu setzen, und wenn wir unter ε den scheinbaren Durchmesser der Sonne verstehen, so folgt

$$\frac{dF'}{r^2} = \pi \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad \ldots \ldots \quad (12),$$

womit (11) übergeht in

$$\frac{dL}{dF} = C_1 \pi \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 (T^4 - T_0^4) \quad \ldots \ldots \quad (11\text{a})$$

Vernachlässigt man hierin die absolute Temperatur T_0 der Erdoberfläche, so ergibt sich mit $\varepsilon = 31' = \frac{31}{60} \frac{\pi}{180}$

$$T^4 = \frac{0{,}05}{0{,}41} \cdot \frac{10^{12}}{\pi} \left(\frac{60 \cdot 180 \cdot 2}{31 \cdot \pi}\right)^2,$$

oder

$$T = 6720^0 \text{ absolut.}$$

Anderseits kann man die Temperatur aber auch aus der Wienschen Formel (9) mit Hilfe der Wellenlänge λ_m bestimmen, welche der maximalen Sonnenstrahlung entspricht und ungefähr $0{,}55\,\mu$ beträgt, unter $\mu = 0{,}001$ mm die Einheit der Wellenlängen verstanden. Dann haben wir für die Sonne als absolut schwarzen Körper nach der letzten Tabelle zu setzen

$$\lambda_m T = 2940$$

oder

$$T = 5350^0.$$

Die Nichtübereinstimmung dieses Wertes mit dem oben aus der Gesamtbetrachtung berechneten rührt einesteils davon her, dafs wir es bei der Sonne nicht mit reiner Temperaturstrahlung, sondern daneben auch mit Lumineszenzerscheinungen zu tun haben, sowie dafs die Sonne kein absolut schwarzer Körper ist. Da dies nun auch für alle irdischen Stoffe zutrifft, deren Strahlung meist zwischen der des schwarzen Körpers und derjenigen von blankem Platin liegt, so kann

man mit Hilfe der für das letztere von Paaschen bestimmten Konstante $C_2 = 2630$ aus dem hierfür ebenfalls gültigen Wienschen Verschiebungsgesetz (9) eine zweite Temperatur T_{min} bestimmen, welche mit derjenigen T_{max} für den schwarzen Körper, für dieselbe Wellenlänge λ_m die wahre Temperatur einschliefst. Die Wellenlängen λ_m selbst müssen natürlich aus Spektralbeobachtungen der zu untersuchenden Strahlenquellen bekannt sein. Auf diese Weise erhält man die Werte der nachstehenden Tabelle, in die wir des Vergleiches halber die Sonne nochmals aufgenommen haben.

Tabelle XXXIV.

Strahlenquelle	λ_m	T_{max}	T_{min}
	μ	^{0}	^{0}
Sonne	0,55	5350	4790
Bogenlicht . .	0,70	4200	3750
Nernstlicht . .	1,2	2450	2200
Auerlicht . . .	1,2	2450	2200
Glühlicht . . .	1,4	2100	1875
Kerze	1,5	1960	1750
Argandflamme .	1,55	1900	1700

Die Sonne steht hiernach an der Spitze aller Lichtquellen, welche in der Tat um so ökonomischer und für das Auge zweckentsprechender wirken, je näher ihre Strahlung derjenigen der Sonne kommt.

Kapitel VII.

Abrifs der geschichtlichen Entwicklung der Wärmelehre.

---

§ 44. Die Wärmelehre vor der Entdeckung des Energieprinzips.

Schwierigkeiten in der Entwicklung der Wärmelehre. Das Altertum. Die Thermometer und der Temperaturbegriff. Galilei. Boyle und Mariotte. Black. James Watt. Die Untersuchungen von Dalton, Gay-Lussac, Dulong und Petit. Laplace. Die Entwicklung der Lehre von der Wärmeleitung. Lambert. Fourier. Die Wärmestrahlung.

Während die Mechanik auf der Grundlage nur weniger und leicht mit Sicherheit festzustellender Erfahrungstatsachen unter Zuhilfenahme der ungefähr parallel sich entwickelnden Mathematik rasch zu einer systematischen Durchbildung gelangte, hat die Wärmelehre erst im vergangenen Jahrhundert dieses Ziel erreicht und damit eine ausschlaggebende Bedeutung in den exakten Naturwissenschaften gewonnen. Angesichts des Umstandes, dafs für die Wahrnehmung der hierher gehörigen Erscheinungen zunächst nur der wenig zuverlässige Tastsinn dem Menschen zur Verfügung stand, der die Unterordnung so verschiedenartiger Vorgänge, wie z. B. die Temperatur- und Aggregatzustandsänderungen unter gemeinsame Gesichtspunkte jedenfalls ungemein erschwerte, darf diese langsame Entwicklung nicht wundernehmen. Sie erklärt auch zwanglos die zahlreichen Irrtümer und Fehlschlüsse, welche den systematischen

Fortschritt der Erkenntnis auf dem Gebiete hemmten und zeitweilig ganz unterbunden haben. Merkwürdigerweise waren es gerade mechanische Wirkungen der Wärme, welche im Altertum die Aufmerksamkeit selbständig denkender Köpfe wie Herons von Alexandria (ca. 120 v. Chr.) erregten. Derselbe trieb durch die Ausdehnung erhitzter Luft Wasser aus einem geschlossenen Gefäſs in ein höher gelegenes und lieſs dasselbe dann unter Arbeitsabgabe sinken, worauf nach Abstellung der Heizung das erste Gefäſs sich infolge Zusammenziehung der Luft wieder füllte. Damit war die erste, allerdings ihrer intermittierenden Wirkung wegen nur sehr primitive Luftmaschine geschaffen. Auſserdem aber versetzte Heron einen mit seitlichen, horizontal abgebogenen Röhren versehenen, drehbaren Wasserkessel durch Ausströmen des durch Wärmezufuhr gebildeten Dampfes in Rotation und konstruierte so die erste Dampfturbine. Beides blieb indessen für die wissenschaftliche Erkenntnis ebenso ohne Folgen, wie die im Mittelalter (um 1300) erfolgte Erfindung des Schieſspulvers und der sich hieran anschlieſsenden Benützung der Explosionsarbeit in Geschützen. Insbesondere war von einem Versuch, derartige Vorgänge messend zu verfolgen, schon darum keine Rede, weil man den Begriff der Temperatur noch nicht kannte. Derselbe bildete sich vielmehr erst langsam heraus an Hand der Bestrebungen, die Wärme selbst zu messen, über deren Wesen naturgemäſs ebenfalls ein vollkommenes Dunkel schwebte.

Die schon von Heron benutzte Erfahrungstatsache der Ausdehnung erhitzter Luft griff Galilei um 1600 auf, um ein Thermometer zu konstruieren, welches im wesentlichen aus einer Glaskugel mit einer daran befindlichen dünnen Röhre bestand, deren Öffnung in ein Flüssigkeitsbad tauchte (Fig. 134). Damit wollte man den »Wärmezustand« — ein vorläufig noch ziemlich unklarer Begriff — der Umgebung der Kugel messen, bemerkte aber bald, daſs die Angaben dieses rohen Instrumentes von der Veränderlichkeit des Luftdruckes störend beeinfluſst wurden. Um dies zu vermeiden, schloſs man auch an das bisher offene Ende des Thermometerrohres eine Kugel an (Fig. 135) und erhielt so ein Instrument, welches über Unterschiede der Wärmezustände in der Umgebung der beiden Kugeln einigermaſsen Aufschluſs gewährte. Amontons (um 1700) entfernte dann wieder die

obere Kugel, benützte aber als Sperrflüssigkeit für die in der unteren befindliche Luft Quecksilber, wodurch er den Einfluſs

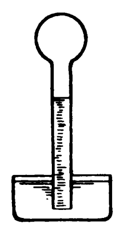


Fig. 134.

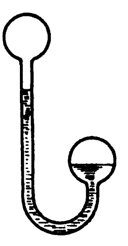


Fig. 135.

der Schwankungen des Atmosphärendruckes verminderte. Auſserdem erkannte er schon die Zweckmäſsigkeit der Siedetemperatur als Fixpunkt des Thermometers, ohne jedoch einen zweiten solchen scharf zu definieren. Dagegen war er sich darüber klar, daſs bei seinem Instrumente die »Expansivkraft der eingeschlossenen Luft«, welche durch die Höhe der Quecksilbersäule gemessen wurde, ein Maſs für den Wärmezustand bildete und daſs der Spannkraft Null die denkbar gröſste Kälte entsprechen muſste.[1] Damit war Amontons der Definition unseres absoluten Nullpunktes schon recht nahe gekommen, wohl im Anschluſs an das Studium der Arbeiten Mariottes, der 1676 wie schon früher (1662) Boyle die umgekehrte Proportionalität von Druck und Volumen bei Gasen mit »konstantem Wärmezustand« aus Versuchen abgeleitet hatte. Lambert (1779) verbesserte dann Amontons Luftthermometer durch Einfügung des Schmelzpunktes von Eis als zweiten Fixpunkt und gelangte so durch Graduierung zu einer Temperaturskala, welche in dieser Zeit wegen des veränderlichen Luftdruckes verschiebbar am Instrumente angeordnet wurde.

Reine Flüssigkeitsthermometer, hauptsächlich mit Weingeistfüllung, tauchten seit Anfang des 17. Jahrhunderts auf und wurden schon früh als weniger zuverlässig mit dem Luftthermometer verglichen. Die Anwendung des Quecksilbers als

[1]) E. Mach: Die Prinzipien der Wärmelehre, historisch-kritisch entwickelt. Leipzig 1896. Die auf gründlichen Quellenstudien basierten historischen Angaben dieses Werkes wurden im Texte oben häufig benutzt.

thermometrische Substanz scheint von dem englischen Astronomen Halley (1693) herzurühren, ein solches Thermometer versah 1742 der Schwede Celsius mit der noch heute für wissenschaftliche und technische Zwecke gebräuchlichen hundertteiligen Skala zwischen Eispunkt und Siedepunkt, während Fahrenheit (1714) und Reaumur (1730) ihre jetzt verlassenen Skalen noch an Weingeistthermometern anbrachten.

Im Verlaufe dieser ganzen Entwicklung hatte sich aus dem »Wärmezustand« der Begriff der Temperatur als einer Körpereigenschaft, welche man durch die Volumänderungen der thermometrischen Substanz messen konnte, fast unmerklich herausgebildet. Bei Newton (1643—1727) finden wir ihn jedenfalls schon soweit geklärt, dafs dieser die Abkühlungsgeschwindigkeit eines Körpers, oder wie wir jetzt besser sagen, die Ausgleichsgeschwindigkeit zweier Körper auf Grund einiger Versuche der momentanen Temperaturdifferenz proportional setzte. Dagegen verursachte die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen des Temperaturausgleiches, deren Studium durch Newton in seiner »Scala graduum caloris et frigoris« (Philos. Transactions 1701) angeschnitten wurde, neue Unklarheiten, zu deren Beseitigung wiederum fast ein Jahrhundert gebraucht wurde. Der im allgemeinen rascheren Temperaturänderung der Metalle einschliefslich des Quecksilbers gegenüber den Flüssigkeiten stand man zunächst ganz ratlos gegenüber. Boerhave half sich in seinen »Elementa chemiae« 1732 dadurch, dafs er die thermische Wirkung anderer Körper mit derjenigen von Wasser verglich und benutzte damit, ohne ihn jedoch exakt zu formulieren, den uns jetzt geläufigen Begriff des Wasserwertes. Am deutlichsten tritt die Schwierigkeit in der Begriffsbildung bei Richmann hervor, der aus Mischungsversuchen verschiedener und ungleich temperierter Wassermengen (1750) die bekannte Mischungsregel ableitete, wobei er wohl erkannte, dafs hierbei nicht blofs die Temperatur τ, sondern auch die Masse m in Frage kam. Wärme und Temperatur bezeichnet er noch in gleicher Weise als »calor« und denkt sich diese ursprünglich verschieden auf die Bestandteile m und dann gleichmäfsig auf die Mischung Σm verteilt.

Die so gewonnene Regel $\tau_m \Sigma m = \Sigma m \tau$ zur Berechnung der Mischungstemperatur τ_m hielt man längere Zeit für ganz all-

gemein gültig und wandte sie auch auf andere ungleichartige Körper an. Aus der Nichtübereinstimmung mit sorgfältigen Versuchen, welche man wohl gelegentlich in Anlehnung an die damals auftauchende Vorstellung eines Wärmestoffes durch die Verteilung derselben auf das Volumen zu erklären suchte, leitete der Engländer Black (1728—1799) unter scharfer Trennung von Wärme und Temperatur den Begriff der spezifischen Wärme ab, welche er als »Kapazität für den Wärmestoff« bezeichnet.[1]) Derselbe geniale Experimentator untersuchte danach die Wärmebindung beim Schmelzen von Eis und gelangte so zu der »verborgenen« Schmelzwärme, die er ziemlich genau als das 77—78fache derjenigen Wärme ermittelte, welche dieselbe Wassermenge zur Temperaturerhöhung um 1° C benötigt. Black benutzte diese Erfahrung auch sogleich zur Bestimmung spezifischer Wärmen fester Körper, eine von Lavoisier und Laplace (1780) noch erheblich vervollkommnete und schliefslich von Bunsen zu hoher Vollendung gebrachte Methode. Auf Grund seiner Vorstellungen über den Schmelzprozefs gelangte Black weiterhin zur Erklärung der Temperaturerniedrigung bei der Auflösung von Salzen (Lösungswärme) und damit der Wirkung der Kältemischungen. Auch die Verwandtschaft solcher Aggregatzustandsänderungen mit der Verdampfung von Flüssigkeiten übersah Black vollkommen und begegnete bei der Untersuchung dieses Vorganges den gleichgerichteten Bestrebungen des Glasgower Universitätsmechanikers J. Watt (1736—1813), der sich seit 1764 mit der Verbesserung der von Newcomen erfundenen Dampfmaschine durch Abtrennung der Kondensation vom Arbeitszylinder beschäftigte. Beide Forscher bestimmten unabhängig voneinander um 1781 die (latente) Verdampfungswärme des Wassers und erhielten sie

---

[1]) Blacks zahlreiche und durchweg bahnbrechende Untersuchungen über die Wärme sind in seinen erst 1803 von Robison herausgegebenen »Lectures on the Elements of Chemistry«, London 1803 (deutsch von Crell, Hamburg 1804) zusammengestellt. Dafs die Wärmelehre, wie schon aus Boerhaves Werk hervorgeht, damals zur Chemie gerechnet wurde, ist sehr bemerkenswert, ebenso, dafs Black von Beruf nicht Chemiker, sondern Arzt und Professor der Medizin in Glasgow war.

mit $r = 528{,}5$ WE in unserem Maſse für 100° C etwas zu klein.[1]) Watt schloſs insbesondere aus seinen Versuchen, daſs die Gesamtwärme des gesättigten Wasserdampfes $\lambda = q + r$ eine Konstante sei, ein Satz, der von da ab die Grundlage der Dampfmaschinentheorie bildete, bis die viel später entwickelte Thermodynamik seine Ungenauigkeit erwies. J. Watt bestimmte auch zuerst die Spannungskurve des Wasserdampfes bis +133° mit einer für die damaligen Hilfsmittel recht befriedigenden Genauigkeit. Die thermischen Leistungen Watts sind, ganz abgesehen von ihrer hohen wissenschaftlichen Bedeutung, besonders als Ergebnisse einer bewuſst auf technische Ziele gerichteten Tätigkeit bemerkenswert, welche hier zum ersten Male mit gröſstem Erfolg in die Entwicklung der Wissenschaft selbst eingreift. Unzweifelhaft waren damit die Landsleute Newtons von neuem an die Spitze der Kulturnationen getreten, um sogleich in echt britischer Weise alle praktischen Konsequenzen aus den Forschungen Blacks und Watts zu ziehen, als deren Krönung wir die moderne Dampfmaschine und den stolzen Bau der Industrie des 19. Jahrhunderts anzusehen haben.

Unmittelbar an diese erfolgreichen Untersuchungen schlossen sich diejenigen von J. Dalton (1766—1844) über das Verhalten von Gasen und Mischungen derselben unter sich und mit Dämpfen an. Er beobachtete schon 1801, was dann 1802 von dem Franzosen Gay-Lussac (1778—1850) allgemein und auf Grund viel umfassenderer Versuche bewiesen wurde, daſs die Gase sämtlich einen und denselben Ausdehnungskoeffizienten besitzen, den er zu 0,00375 angab. In demselben Jahre fand er den für die Gastheorie grundlegenden Satz der Partialdrücke in Gas- und Dampfgemischen, nachdem schon 1739 der Schweizer Saussure die alleinige Abhängigkeit des maximalen Dampfgehaltes der Luft von der Temperatur aus meteorologischen Beobachtungen gefolgert hatte.

Über das von ihm gleichfalls untersuchte kalorische Verhalten der Gase gelangte Dalton dagegen nicht zu abschlieſsen-

---

[1]) Über Watts Arbeiten, die bei Mach a. a. O. nur flüchtig gestreift werden, siehe u. a. das Werk Robisons, eines Schülers von Black und Watt: »Mechanical Philosophy«, 1822 sowie Ernst: »James Watt und die Grundlagen des modernen Dampfmaschinenbaues«. Zeitschr. d. V. d. Ing. 1896.

den Ergebnissen, ja er war mit vielen seiner Zeitgenossen geneigt, dem leeren Raum eine eigene spezifische Wärme zuzuschreiben. Erfolgreicher war hier zunächst wieder Gay-Lussac, der mit Laplace und Berthollet 1807 durch einen Überströmversuch ins Vakuum die Unabhängigkeit der spezifischen Wärme vom Volumen nachwies. Delaroche und Bérard bestimmten dann 1813 in einem stationär durchströmten Kalorimeter die spezifische Wärme bei konstantem Druck für verschiedene Gase (Luft, O, H, N und CO_2), ohne indessen deren Unabhängigkeit vom Drucke zu erkennen. Die Unterscheidung dieser Gröfse von der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen finden wir zuerst 1816 in einer Abhandlung von Laplace über die Schallgeschwindigkeit, welche man nach der schon von Newton in seinen Prinzipien (1687) angegebenen Formel $a^2 = gpv$ unter Zuhilfenahme der für Luft bekannten Daten berechnet und gegenüber der Erfahrung zu klein gefunden hatte. Laplace zeigte nun durch eine theoretische Überlegung, welche schon einen ziemlich ausgeprägten thermodynamischen Charakter trägt, dafs man die rechte Seite der Newtonschen Formel wegen der Unmöglichkeit des Wärmeausgleiches mit dem Verhältnis $\varkappa = c_p : c_v$ zu multiplizieren habe und bemerkt weiter, dafs alsdann die Beobachtung der Schallgeschwindigkeit ein bequemes Mittel zur Bestimmmng der Gröfse $\varkappa$ darstellt. Er selbst nahm diesen Wert allerdings noch unrichtig zu 1,5 nach den Versuchen von Delaroche und Bérard an und gelangte so ebenfalls noch zu keiner befriedigenden Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Schallgeschwindigkeit. Auch die Versuche, welche Clement und Desormes (1819) über die beiden spezifischen Wärmen der Luft sowie Gay-Lussac und Welter (1822) nach derselben Methode anstellten, ergaben mit $\varkappa = 1,375$ noch nicht den richtigen Wert, so dafs Poisson, welcher 1823 unter der Annahme der Konstanz von $\varkappa$ die Adiabatengleichung $pv^\varkappa = C$ abgeleitet hatte[1]),

[1]) Poisson setzt den Wärmeinhalt der Masseneinheit $Q = f(p, v)$ und definiert die spezifischen Wärmen durch die Gleichungen

$$c_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p; \quad c_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v,$$

wie schon Laplace auf die Notwendigkeit der Bestimmung des Exponenten $\varkappa$ aus der Schallgeschwindigkeit nachdrücklich hinwies. Diese Aufgabe löste Dulong 1829 in musterhafter Weise durch akustische Versuche an Pfeifen, welche mit den zu untersuchenden Gasen gefüllt waren und beseitigte damit die noch vorhandenen Widersprüche. Mit Petit zusammen hatte dieser ausgezeichnete Experimentator übrigens schon früher (1819) die spezifische Wärme einer Anzahl fester Körper bestimmt und deren Veränderlichkeit mit der Temperatur festgestellt. Das Hauptergebnis dieser Untersuchungen war allerdings das Gesetz von der Konstanz der Atomwärmen, welches später C. Neumann auf analog zusammengesetzte Verbindungen ausdehnte.

Es mag vielleicht auffallen, dafs sich Deutschland an der hier dargestellten empirischen Entwicklung der Wärmelehre nicht beteiligt hatte; ein Blick auf die politische und wirtschaftliche Hilflosigkeit der zahlreichen Einzelstaaten im Vergleich mit den längst geeinten Grofsmächten Frankreich und England genügt indessen vollkommen zur Erklärung einer naturwissenschaftlichen Rückständigkeit, die angesichts der mehr abstrakten Geistesrichtung und mangels einer nennenswerten Industrie nicht einmal als solche empfunden wurde. So knüpfte Lambert (1728 bis 1777), der einzige Deutsche, der im 18. Jahrhundert auf unserem Gebiete genannt zu werden verdient, bei seinen Untersuchungen über die Bewegung der Wärme gern an frühere Formulierungen z. B. den Newtonschen Satz von der Erkaltungsgeschwindigkeit an, mit dessen Hilfe er in seiner »Pyrometrie« (1778) die stationäre Wärmeleitung untersuchte. Dieses Problem wurde 1804 durch Biot noch strenger gelöst und das Resultat,

---

aus denen die Differentialquotienten $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ und $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ mit Hilfe der Gasgleichung eliminiert werden. Durch die Beziehung

$$dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_p dv$$

ergibt sich dann schliefslich mit $dQ = 0$ die Differentialgleichung der Adiabate. Man erkennt, dafs in dieser ganzen Entwicklung die Wärmezufuhr und der Wärmeinhalt eines Körpers verwechselt und nur zufällig ein richtiges Ergebnis erhalten wird.

was schon Lambert bezweckte, mit Erfolg zur Bestimmung von Schmelztemperaturen an Metallen verwendet. Die Ausbildung einer allgemeineren und noch heute mafsgebenden Theorie der Wärmeleitung in festen Körpern war indessen dem grofsen französischen Mathematiker Fourier (1768—1830) vorbehalten, der dieselbe in den Jahren 1807—1822 vollendete und in seiner »Théorie analytique de la Chaleur« darstellte. Ihm verdankt man die Einführung der Begriffe des Wärmeflusses, des Temperaturgefälles, der innern und äufsern Leitfähigkeit sowie die Aufstellung und Diskussion der für die Wärmeleitung sowie für zahlreiche andere Aufgaben der theoretischen Physik gültigen Differentialgleichung zweiter Ordnung, die er unter Zuhilfenahme periodischer, nach ihm benannter Reihen für eine gröfsere Zahl von Fällen integrierte. Die Bedeutung dieser Leistung beruht — abgesehen von ihrer Wichtigkeit für den Fortschritt der reinen Mathematik — hauptsächlich darin, dafs sie zum ersten Male alle Erscheinungen eines physikalischen, nicht der Mechanik zugeordneten Gebietes systematisch auf der Grundlage nur weniger, aber scharf definierter Erfahrungstatsachen zu verfolgen gestattete. Diese Erfahrungsgrundlagen können nach Mach in dem einfachen Satz zusammengefafst werden, dafs »jeder materielle Punkt dem Temperaturmittel seiner Umgebung zustrebt«; seine Formulierung bildet den Inhalt der Fourierschen Theorie. Von diesem Standpunkte aus erscheint es nicht mehr verwunderlich, dafs gerade die Wärmeleitung zuerst eine theoretische Ausbildung erfuhr, hinter der die anderen Teile der Wärmelehre auch nach Feststellung der Grundbegriffe noch weit zurückblieben.

Dies gilt besonders von der Wärmestrahlung, die als besondere Erscheinung schon von dem schwedischen Chemiker Scheele erkannt wurde, von dem auch der Name »strahlende Wärme« herrührt. Von der Auffassung ihrer Verwandtschaft mit dem Licht, die er durch die Bezeichnung »dunkle Wärme« andeutet, ausgehend, wendet dann Lambert die Sätze über die Fortpflanzung und Reflexion des Lichtes auf Wärmestrahlen an und gelangt so in seiner »Photometrie«, 1760, zu seinem Kosinusgesetz der Strahlung. Der Einflufs der Oberflächenbeschaffenheit der bestrahlten Körper auf die Wärmeaufnahme

wurde unabhängig voneinander von Leslie (1804) und Rumford (1805) experimentell festgestellt; letzterer kam u. a. zu der wichtigen Erkenntnis, dafs alle Körper bei jeder Temperatur ausstrahlen, ersterer übersah schon, dafs eine starke Reflexion eine schwache Emission und umgekehrt zur Folge hat. Für die theoretische Entwicklung der Strahlungserscheinungen, welche allerdings viel später einsetzt, erwies sich dann der von Prevost in seinem Werke »Du Calorique rayonnant«, 1809, vielleicht aus den Rumfordschen Beobachtungen gezogene Schlufs als äufserst wichtig, dafs nämlich jeder Strahlungsvorgang zwischen zwei Körpern sich aus zwei entgegengesetzt gerichteten Strahlungen zusammensetzt. Dafs Prevost die Wärme noch stofflich auffafst und damit an der Emissionstheorie festhält, während Rumford der Undulationstheorie zuneigt, ist für die weitere, auf längere Zeit hinaus rein experimentelle Entwicklung der Wärmestrahlung vorläufig noch ohne wesentliche Bedeutung. Für die allgemeine Wärmelehre erwies sich die mit der Emissionstheorie eng zusammenhängende Hypothese des Wärmestoffes allerdings als so hinderlich, dafs erst nach ihrer Beseitigung an eine umfassende theoretische Verknüpfung der mannigfaltigen Erfahrungstatsachen gedacht werden konnte.

§ 45. Die klassische und technische Thermodynamik.

Die Entwicklung des Begriffs vom umkehrbaren Kreisprozefs. Carnot. Clapeyron. Die Entdeckung der Äquivalenz von Wärme und Arbeit. Robert Mayer. Joule. Helmholtz. Die klassische Thermodynamik. W. Thomson. Clausius. Rankine. Die Entwicklung der technischen Thermodynamik. Hirn. Zeuner. Regnault. Grashof. Linde. Die Thermochemie und der Gasmotorenprozefs. Hefs. Guldberg und Waage. Van't Hoff. Stodola.

Die bis zum Anfang des 19. Jahrhunderts ziemlich allgemein verbreitete Anschauung von der stofflichen Natur der Wärme hatte nichtsdestoweniger schon früh beachtenswerte Anfechtungen erfahren, welche in der Hauptsache der atomistischen Theorie der Schule Demokrits entsprangen. Am klarsten spricht sich unter den älteren Physikern R. Hooke, der Zeitgenosse Newtons, dahin aus, dafs die Wärme nichts als eine sehr lebhafte Bewegung der Körpermoleküle sei. Daniel Bernoulli ging in seiner »Hydrodynamica« 1738 insofern noch weiter, als er die

auf Molekularbewegungen zurückgeführte Wärme ausdrücklich als Energie bezeichnet, ein erst kurz vorher (1717) von seinem Vater Johann Bernoulli in die Mechanik eingeführter Begriff. Indessen verfiel D. Bernoulli bei der Untersuchung des Stofses doch wieder auf die Stofftheorie, indem er die hierbei vernichtete kinetische Energie als »materia subtilis« auf die Körper übergegangen dachte.[1]) Lavoisier und Laplace diskutieren sogar 1780 ganz unbefangen die beiden Vorstellungen von der Natur der Wärme, ohne sich indessen für eine derselben klar zu entscheiden. Dafs die Entstehung der Wärme durch Reibung der energetischen Auffassung günstig war, hatten sie besonders hervorgehoben, und gerade diesen Vorgang benutzte der in bayerischen Diensten stehende Engländer Graf Rumford (1753—1814) zur experimentellen Prüfung der Streitfrage. Er gewann aus seinen Bohrversuchen in den Münchener Artilleriewerkstätten die Überzeugung, dafs die in unbegrenzter Menge bei fortgesetzter Reibung ohne Änderung der physikalischen Natur der reibenden Körper zum Vorschein kommende Wärme eine stoffliche Erklärung vollkommen ausschliefst (1798), und verteidigte diesen Standpunkt mit entschiedenem Glück gegen zahlreiche, namentlich chemische Opponenten. Obwohl sich u. a. der bedeutende Chemiker H. Davy auf Rumfords Seite stellte und seine Folgerung durch Reibung von Eisstücken aneinander bestätigte, blieben dieselben auf die theoretische Ausgestaltung der Wärmelehre vorerst ohne merkbaren Einflufs.

Dagegen deckte der junge Ingenieur Sadi Carnot (1796 bis 1832) in seiner genial angelegten kleinen Abhandlung »Reflektions sur la puissance motrice du feu« 1824 eine neue, in ihrer vollen Bedeutung allerdings erst viel später gewürdigte Beziehung zwischen Wärme und mechanischer Arbeit auf. Er zeigte am Beispiel der Dampfmaschine, dafs Arbeitsleistungen durch Wärme nur beim Übergang derselben von

[1]) Die Ansichten zahlreicher anderer Philosophen und Naturforscher über die Natur der Wärme sind im historischen Anhange zu Rühlmanns »Handbuch der mechanischen Wärmetheorie«, II. Bd., Braunschweig 1885, dargestellt. Dieses Werk ist neben demjenigen von Mach und den Diskussionen über mechanische Wärmetheorie in dem Lehrbuch von Clausius häufig vom Verfasser bei der Abfassung des vorstehenden Abschnittes zu Rate gezogen worden.

einem höher temperierten Körper auf einen solchen von niederer Temperatur erreichbar, d. h. an das Vorhandensein einer Temperaturdifferenz gebunden sind und durch das Bestreben nach einem Temperaturausgleich hervorgerufen werden. Carnot bewies ferner, dafs bei konstant gehaltenen Temperaturen τ_1 und τ_2 der beiden Körper, zwischen denen der Wärmeübergang Q stattfindet, das Maximum der Arbeitsleistung nur eine Funktion dieser beiden Temperaturen sein könne, da andernfalls durch Umkehrung des Vorgangs dem höher temperierten Körper mehr Wärme zugeführt werde, als er vorher abgegeben habe und der Überschufs beider wieder Arbeit zu leisten imstande sei, was auf ein Perpetuum mobile hinauslief. Damit war der die Arbeitsleistung vollziehende Stoff eliminiert und gleichzeitig der Begriff des umkehrbaren Kreisprozesses aufgestellt, der sich in der Folge so überaus fruchtbar erweisen sollte. Obwohl Carnot einen solchen, nach ihm später benannten Kreisprozefs genau beschrieb und auch die Arbeitsweise einer denselben mit Gas vollziehenden Maschine schilderte, gelang es ihm doch nicht, die Gestalt der die Maximalarbeit L bestimmenden Funktion

$$L = f(Q \tau_1 \tau_2) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

anzugeben, da er noch immer an der Unveränderlichkeit der Wärmemenge Q selbst während des Übergangs festhielt. Auch Clapeyron, welcher den ungewohnten Gedankengang Carnots durch graphische Darstellungen und analytische Transformationen 1834, also nach dessen Tode, seinen Zeitgenossen näher zu bringen suchte, gelangte von derselben Vorstellung über Q ausgehend noch nicht ganz ans Ziel. Seine Arbeit war darum doch nicht vergeblich, da er eine Hauptschwierigkeit des Problems, welche in der Abhängigkeit der Maximalarbeit von zwei Temperaturen besteht, durch Betrachtung eines Elementarkreisprozesses zwischen τ und $\tau - d\tau$ geschickt umging. In einem solchen erscheint die Arbeit stets als Differential gegenüber dem endlichen Wärmeübergang oder bei unendlich kleiner Volumänderung sogar als Differential zweiter Ordnung gegenüber dem Wärmelement erster Ordnung. Bildet man dann das Verhältnis beider, so kommt die etwaige Veränderung der Wärme beim Übergang nicht weiter in Betracht. Auf diese Weise ge-

wann Clapeyron unter Anwendung des Boyle-Gay-Lussacschen Gasgesetzes an Stelle von (1) die Gleichung

$$\frac{dL}{Q} = \frac{d\tau}{C} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2),$$

worin C eine für alle Körper gleiche Funktion der Temperatur τ sein mufste, welche er die Carnotsche Funktion nannte. Durch Anwendung auf den Verdampfungsprozefs erhielt Clapeyron sodann die nach ihm benannte Formel für die latente Wärme

$$r = C\,(v'' - v')\,\frac{dp}{d\tau} \quad \ldots\ldots \quad (3),$$

worin $v'' - v'$ den Volumzuwachs bei der Verdampfung bedeutet und $dp : d\tau$ der Spannungskurve zu entnehmen war. Clapeyron benutzte seine Gl. (3) sofort zur Berechnung der Funktion C für die Siedetemperaturen von Äther, Alkohol, Wasser und Terpentinöl und fand

für	35,5°	78,8°	100°	156,8°
$1 : C =$	1,365	1,208	1,115	1,076.

Der Zusammenhang von C mit der absoluten Temperatur, nämlich $C = AT$ blieb Clapeyron dagegen schon aus Unkenntnis des Wärmeäquivalentes A verborgen. Carnot selbst hatte sich, wie aus seinen hinterlassenen Papieren hervorgeht, zweifellos zu dieser Erkenntnis kurz vor seinem Tode hindurchgerungen, wagte aber noch nicht, seine Gedanken zu veröffentlichen. Wie gerechtfertigt seine Scheu war, zeigte deutlich die absolute Verständnislosigkeit, mit der die Physiker von Fach der ersten Publikation des Satzes von der Äquivalenz von Wärme und Arbeit durch den Heilbronner Arzt Robert Mayer (1814—1878) begegneten. Seiner Abhandlung »Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur« wurde von Poggendorf die Aufnahme in die »Annalen der Physik« verweigert, obwohl sie eine durchaus exakte Berechnung des Wärmeäquivalents selbst aus den beiden spezifischen Wärmen der Luft enthielt, deren Ergebnis nämlich 1 WE = 365 mkg nur durch die Ungenauigkeit der damals vorliegenden Gaskonstanten beeinflufst war. Es spricht entschieden für den weiten Blick Liebigs, dafs er als Nichtfachmann diese bedeutsame

Arbeit in seinen »Annalen der Chemie und Pharmacie« 1842 abdruckte, wo sie allerdings von den Physikern so gut wie unbeachtet blieb. Mayer liefs sich davon jedoch nicht abschrecken, verarbeitete ruhig seine durch eine Reise in die Tropen vermehrten Beobachtungen und gelangte bald zur Erweiterung seines Äquivalentsatzes zum Energieprinzip als allgemeines Naturgesetz, welches er 1845 in einer Broschüre veröffentlichte.

Inzwischen waren auch andere, z. B. der Däne Colding und der Franzose Séguin, auf die Äquivalenz von Wärme und Arbeit unabhängig von Mayer geführt worden, so dafs man wohl — ohne das grofse Verdienst und die unbedingte Priorität derselben zu schmälern — sagen kann, dafs nunmehr die Physik für ein so allgemeines, in den verschiedensten Köpfen gereiftes Prinzip aufnahmefähig geworden war. Den für seine Anerkennung notwendigen experimentellen Beweis des neuen Satzes an den verschiedensten Vorgängen erbrachte schon 1843 der Engländer J. P. Joule in mustergültiger Weise, ebenfalls ohne von Mayers Arbeiten etwas zu wissen. Dasselbe gilt auch von Holtzmann, welcher 1845 in einer Broschüre »Über die Wärme und Elastizität der Gase und Dämpfe« die Arbeiten von Carnot und Clapeyron den deutschen Physikern zugänglich machte und gleichzeitig den linearen Zusammenhang der Carnotschen Funktion mit der Temperatur nachwies.

Alle diese Forscher waren jedoch noch weit entfernt von Mayers grofsartiger Auffassung der Universalität des Energieprinzips. Es ist darum sicherlich kein Zufall, wenn dieser Gedanke zum zweiten Male wiederum bei einem Physiologen zum Durchbruch gelangt, der allerdings, im Gegensatz zu Mayer, über das ganze Rüstzeug der exakten Wissenschaften, wenn auch nur als Autodidakt, virtuos verfügte. Helmholtz' (1821—1894) geniale Abhandlung »Über die Erhaltung der Kraft«, in der das Energieprinzip unter kurzer Zusammenfassung der bekannten Erfahrungstatsachen auf das ganze Gebiet der Physik ausgedehnt und rechnerisch verwertet wurde, mufste sich daher, wie schon Mayers erster Aufsatz, die Zurückweisung Poggendorfs, der dem Gedankenfluge des werdenden Meisters nicht zu folgen vermochte, gefallen lassen und erschien 1847 als Broschüre. Wie schon Carnot, so geht auch Helmholtz von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile aus, welche für die Mechanik allerdings

schon seit langem allgemein anerkannt war. Mit seiner Bezeichnung der Energie als »Kraft« lehnt er sich ebenfalls unmittelbar an die Mechanik an, welche damals lebendige und Spannkräfte unterschied; die heutigen Beziehungen der kinetischen und potentiellen Energie wurden erst später von dem Engländer M. Rankine eingeführt. Bei der Diskussion der Holtzmannschen Ergebnisse zeigt Helmholtz u. a., dafs die Carnotsche Funktion durch

$$C = C_0 (1 + \alpha \tau) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3),$$

durch α den Ausdehnungskoeffizienten der Gase sowie unter C_0 eine Konstante verstanden, dargestellt werden kann, ohne doch das Wort absolute Temperatur zu gebrauchen.

Nachdem der Äquivalentsatz hauptsächlich durch die Jouleschen Experimente den Physikern geläufig geworden war, versuchte man ihn mit dem Carnotschen Gedankengange ins Einvernehmen zu bringen. Dies bereitete indessen noch mannigfache 1849 von W. Thomson (später Lord Kelvin, geb. 1824) eingehend hervorgehobene Schwierigkeiten, da Carnot ja noch an der Unveränderlichkeit der unter Arbeitsleistung übertretenden Wärme festgehalten hatte. Den hierin liegenden scheinbaren Widerspruch beseitigte R. Clausius (1822—1888), indem er in seiner 1850 in Poggendorfs Annalen gedruckten Abhandlung »Über die bewegende Kraft der Wärme« lediglich durch mathematische Analyse nachwies, dafs der Gedankengang Carnots von der Unveränderlichkeit der übertretenden Wärme ganz unabhängig sei und daher ein dem Energieprinzip koordiniertes Gesetz enthalte, welches er im Gegensatz zu dem ersten Hauptsatz der Äquivalenz von Wärme und Arbeit als den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie bezeichnete. Damit war die Bahn für die theoretische Entwicklung der Thermodynamik endlich ganz frei, so dafs diese nunmehr unter den Händen von Clausius und W. Thomson, zu denen sich auch noch Rankine gesellte, aufserordentlich rasch von statten ging. Dabei ist es fast unmöglich, die Priorität der Entdeckung der einzelnen Ergebnisse, die uns heute geläufig sind, genau festzustellen, da in den verschiedenen nahezu gleichzeitig und rasch hintereinander publizierten Abhandlungen ein und derselbe Gegenstand von Clausius und Thomson, doch von verschiedenen Gesichtspunkten aus, angegriffen und beleuchtet wurde. Ganz

zweifellos gebührt Thomson das Verdienst der Aufstellung der absoluten Temperaturskala (1854) in Anlehnung an Carnot, während Clausius den Begriff der Entropie (1865) formulierte und seine allgemeine Bedeutung erkannte. Von ihm rührt auch die für die Technik wichtige Fassung des zweiten Hauptsatzes her, dafs die Wärme nicht ohne Kompensation vom kälteren Körper auf den wärmeren übergehe, während Thomson hieraus schon früh (1852) die Neigung der Energie zur Zerstreuung (Dissipation of mechanical energie) ableitete. Gleich in seiner ersten Abhandlung hatte Clausius scharf die äufsere Wärmezufuhr Q von der Änderung der inneren oder Körperenergie U unterschieden und festgelegt, dafs das Differential der ersteren kein vollständiges war. Erst durch Division der ersten Hauptgleichung mit der absoluten Temperatur gewinnt man ein solches und damit eine Definition der Entropie

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (5),$$

die im übrigen der Anschaulichkeit sehr entbehrt. Darin liegt wohl auch der Grund, dafs dieser Begriff noch lange Zeit sowohl den Physikern wie auch den Mathematikern grofse Schwierigkeiten bereitete und zu mancherlei Mifsverständnissen Anlafs bot. Am deutlichsten mufsten dies Männer empfinden, welche wie Zeuner (geb. 1828) sich die Aufgabe gestellt hatten, die Thermodynamik auf technische Probleme anzuwenden bzw. ihre Lehren den künftigen Ingenieuren vorzutragen. Zeuner knüpfte darum an den Gedankengang Carnots an, der den Wärmeübergang vom hohen zum niederen Temperaturniveau mit dem Herabsinken eines Gewichtes, z. B. einer Wassermenge im Wasserrad, verglichen hatte und bezeichnete den für den Carnotschen Idealprozefs zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 konstanten Wert

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (6)$$

als das Wärmegewicht, während die Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$ die Fallhöhe vertrat. Der Arbeitsgewinn war hiernach in Wärmeeinheiten

$$AL = Q_1 - Q_2 = \frac{Q_1}{T_1}(T_1 - T_2) = \frac{Q_2}{T_2}(T_1 - T_2) \ldots \quad (7),$$

so dafs die Zeunersche Analogie sich in der Tat als ein treffendes Bild des umkehrbaren Vorgangs erwies.

Für die Entwicklung der Hauptsätze der Thermodynamik war die Kenntnis spezieller Körpereigenschaften ohne wesentliche Bedeutung; dieselbe wurde erst dringend, als man die aus den allgemeinen Sätzen gezogenen Schlufsfolgerungen experimentell zu prüfen begann. Dafs die Genauigkeit der älteren, im § 44 kurz erwähnten Versuchsresultate hierfür nicht ausreichte, hatte schon Carnot empfunden, ohne sich jedoch davon beirren zu lassen. Vor allem waren die Eigenschaften der Gase, deren Zustandsgleichung $pv = RT$ in der Thermodynamik eine grofse Rolle spielt, zu kontrollieren, wozu sich W. Thomson mit dem Experimentator Joule verband. Beide stellten durch sorgfältige Versuche zunächst fest, dafs deren Energieinhalt mit grofser Annäherung sich durch die Formel $A\,dU = c_v\,dT$ darstellen läfst, bemerkten aber bald die nur angenäherte Gültigkeit des Gasgesetzes überhaupt, dessen Abweichungen in einer Temperaturerniedrigung bei adiabatischem Durchströmen durch Wattepropfen hervortraten. Ältere Strömungs- und Ausflufsversuche von de St. Venant und Wantzel (1839) blieben ziemlich unbeachtet, zumal Poncelet (1845) die von denselben beim Überschreiten bestimmter Gefäfsüberdrucke gefundene Konstanz der Ausflufsmenge — wie sich später herausstellte, mit Unrecht — bezweifelte. Eine systematische Durchforschung des ganzen Stoffgebietes im Sinne der Thermodynamik unternahm unmittelbar nach dem Auftauchen ihrer Grundgedanken der Franzose Regnault (1810—1878), der seine Gase und Dämpfe der verschiedensten Art mit gleicher Sorgfalt umfassenden Experimentaluntersuchungen in seiner »Relation des expériences pour déterminer les principales lois et les données numériques qui entrent dann le calcul des maschines à vapeur« niederlegte (Bd. I 1847, Bd. II 1862, Bd. III 1870) und sich damit ein unschätzbares Verdienst um die Wissenschaft und ihre Anwendungen erwarb. Erst an der Hand der Regnaultschen, durch ihre Anzahl, wie ihre Zuverlässigkeit gleich erstaunlichen physikalischen Daten war es möglich, die beiden Hauptsätze erfahrungsgemäfs voll zu bestätigen, und weitere Forschungen daran anzuknüpfen.

Den gröfsten Nutzen zog aus all diesen Ergebnissen zunächst die Technik. Schon 1850 veröffentlichte Rankine eine Abhandlung »On the mechanical action of heat« mit einer kurzen Dampfmaschinentheorie unter der allerdings ungenauen Annahme, dafs sich der gesättigte Dampf wie ein ideales Gas verhält. 1854 verbesserte er seine Theorie und erschlofs ihr Verständnis den Ingenieuren durch Beigabe sehr zweckmäfsiger, seitdem allgemein eingeführter Diagramme, um sie 1860 in dem Buche »On steam engine and other prime movers« auch auf Luftmaschinen auszudehnen. Wie Rankine, so hatte auch Clausius die Unvereinbarkeit des Wattschen Satzes, dafs gesättigter Wasserdampf bei adiabatischer Expansion trocken bleibt, mit der Thermodynamik erkannt und 1856 auf der nun gewonnenen Grundlage eine für Nafsdampfmaschinen erschöpfende Theorie »Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Dampfmaschine« veröffentlicht. Den Einflufs der Zylinderwandungen beleuchtete schon 1855 und später 1857 der Elsässer Hirn (1815—1890) auf Grund eigener, für die Folge mustergültig gewordener Untersuchungen an Betriebsdampfmaschinen und betonte zuerst den Vorteil der Dampfüberhitzung, die freilich infolge von Materialschwierigkeiten erst viel später in der Praxis zu allgemeinerer Geltung gekommen ist. Weitere Fortschritte knüpften an das von Zeuner 1860 unter dem Titel »Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie« herausgegebene erste Lehrbuch des neuen Gebietes an, welches vermöge seiner klaren Darstellungsweise sich rasch bei Physikern und Technikern einbürgerte und in späteren Auflagen zu der klassischen »Technischen Thermodynamik« entwickelte (4. Aufl. 1900 und 1901). Gleichzeitig griff Zeuner mit Erfolg technische Spezialprobleme an, so u. a. die Theorie des Giffardschen Injektors (1860) und den Ausflufs von Gasen und Dämpfen in seinem »Lokomotivenblasrohr« 1863, worin er die hydrodynamischen Gleichungen mit denen der Thermodynamik aufs glücklichste verschmolz. Besonders wertvoll für die Technik erwiesen sich die von Zeuner nach Regnaults Ergebnissen berechneten Dampftabellen verschiedener Körper, deren Anordnung von allen späteren Bearbeitern dieses Gebietes mit Recht beibehalten worden ist. Bezüglich der Wirkung des Wasserdampfes in Dampfzylindern vertrat Zeuner im Gegensatze zu Hirn den Standpunkt,

dafs dieselbe einerseits durch Bewegungserscheinungen innerhalb der Dampfmasse und vor allem durch den Einflufs des an den Wandungen haftenden Wasserniederschlages modifiziert werde, mithin die Expansion in der Dampfmaschine keinen umkehrbaren Vorgang darstelle. Daraus zog Grashof den sehr richtigen, in der Folge nicht immer genügend von den Ingenieuren beachteten Schlufs, die Indikatordiagramme nur mit gröfster Vorsicht bei kalorimetrischen Untersuchungen zu benutzen. Zeuner arbeitete auch experimentell über den Ausflufs von Luft und konnte hierbei die Versuchsergebnisse von de St. Venant und Wantzel bestätigen. Nachdem schon 1861 Holtzmann das Eintreten der Schallgeschwindigkeit in der Ausflufsmündung bemerkt hatte, wies Zeuner noch 1900 diese Erscheinung in der Mündung zylindrischer Rohre mit erheblichen Bewegungswiderständen nach, und schlofs, dafs in divergenten Rohren diese Geschwindigkeit überschritten werden könnte. Dies wurde von Fliegner auf Grund eigener Versuche sowie von R. und P. Emden lebhaft bestritten, während Stodola und E. Lewicki (1903) auf experimentellem Wege Zeuners Ansicht stützten, deren Richtigkeit sich auch, wie Lorenz schliefslich zeigte, aus den allgemeinen Strömungsgleichungen nachweisen liefs.

Unter Zeuners zahlreichen Schülern ragt besonders Linde hervor, der 1872 aus der Umkehrung des Dampfmaschinenprozesses die Möglichkeit ökonomisch arbeitender Kühlmaschinen ableitete und dieses theoretische Ergebnis mit grofsem Erfolg durch seine Ammoniak-Kompressionsmaschinen praktisch verwertete. Er geriet dabei mit dem Genfer Pictet, welcher erst die schweflige Säure, dann aber eine Mischung von dieser mit Kohlensäure als günstiger hinstellte, in eine lebhafte Diskussion, welche durch die dabei mitspielenden wirtschaftlichen Gesichtspunkte eine wesentliche Verschärfung erfuhr. Ein allgemeineres Interesse gewann der besonders in den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts heftige Streit durch die Behauptung Pictets, dafs seine Maschine wegen des eigenartigen Verhaltens des in ihr arbeitenden Gemisches (dessen Spannungskurve unterhalb derjenigen reiner Schwefligsäure verlaufen sollte) einen geringeren Arbeitsaufwand erfordert als dies nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik möglich war. Wenn sich auch die Pictetschen Schlüsse sowohl, was das physika-

lische Verhalten seines Gemisches als auch die Vorzüge seiner Maschine betraf, bei gewissenhafter experimenteller Nachprüfung als unhaltbar erwiesen, so blieb doch noch eine gewisse Unklarheit über den idealen Vergleichsprozefs für Kühlmaschinen bestehen. Diese wurde erst durch die Abhandlung von Lorenz: »Beiträge zur Beurteilung von Kühlmaschinen« (Zeitschrift des V. d. Ing. 1894) beseitigt, in welcher der Nachweis geführt wurde, dafs hierfür der Carnotprozefs nicht ausreiche, sondern durch einen die Anfangs- und Endtemperaturen der beiden Körper, zwischen denen der Wärmeübergang stattfindet, berücksichtigenden sog. polytropischen Kreislauf ersetzt werden müfste. Demselben Verfasser gelang 1897 auch die Erklärung der überraschenden Beobachtung, dafs Kühlmaschinen mit stark überhitzten Dämpfen am Ende der Kompression günstiger arbeiten als solche mit nassen Dämpfen bei demselben Drucke, was dem zweiten Hauptsatze, nach welchem der Arbeitsaufwand dem Temperaturgefälle proportional sein müfste, zu widersprechen schien. Lorenz schlofs aus dem Vergleiche von Indikatordiagrammen nafs und trocken arbeitender Kompressoren, welche dieselbe Verdichtungslinie zeigten, dafs dieser Vorgang ebensowenig umkehrbar verlaufe, wie die Expansion in Dampfmaschinen, und dafs insbesondere im wesentlichen nur der dampfförmige Teil der Zustandsänderung unterworfen sei, sich also unter allen Umständen überhitzen müsse, während die Flüssigkeit fast wirkungslos blofs mitgeschleppt wurde. Die rechnerische Verfolgung dieses anfänglich bestrittenen, später aber allgemein angenommenen Gedankenganges ergab sodann die Übereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung. Ungefähr zu gleicher Zeit konnte Mollier (1895 und 1896) das bis dahin rätselhafte Verhalten der Kohlensäurekühlmaschinen, in denen gelegentlich der kritische Zustand der Kohlensäure überschritten wird, durch eine scharfsinnige Analyse neuerer Beobachtungen des Franzosen Amagat, welcher die Regnaultschen wünschenswert ergänzte, erklären und eine brauchbare, neuerdings durch Dieterici gut bestätigte Dampftabelle für diesen Körper berechnen. Neben Amagat haben sich besonders seine Landsleute Cailletet und Mathias um die experimentelle Erforschung der Kohlensäure sowie der schwefligen Säure verdient gemacht, zu denen sich auf deutscher Seite dann noch

Dieterici mit seinen erst vor kurzem abgeschlossenen Untersuchungen über Ammoniakdämpfe gesellt. Jedenfalls ist durch die gemeinsame Arbeit der vorgenannten Ingenieure und Physiker die Theorie der Kompressionskühlmaschinen zu einer solchen Übereinstimmung mit der Erfahrung erhoben worden, wie sie auf keinem anderen Gebiet bisher erreicht worden ist. Wenn wir mit der Verfolgung der Vorgänge in Maschinen mit abnorm tiefen Temperaturen, wie sie z. B. von Linde 1894 unter genialer Benutzung der Thomson-Jouleschen Abkühlung abgedrosselter Gase zur Luftverflüssigung konstruiert wurden, noch nicht ganz so weit gelangt sind, so liegt das nur noch an unserer unvollkommenen Kenntnis der Eigenschaft der Körper bei sehr niederen Temperaturen, welche augenblicklich Gegenstand zahlreicher und viel versprechender Experimentaluntersuchungen sind.

Ganz besonders ist die ausführende Praxis auf dem Gebiete der ungefähr mit den Kühlmaschinen in paralleler Entwicklung stehenden Verbrennungsmotoren der Theorie vorangeeilt. Die Versuche, einfach die früher von Rankine, Zeuner und dessen Schüler Schröter für die jetzt fast ganz verlassenen Luftmaschinen gewonnen Sätze hierauf wieder anzuwenden, können jetzt angesichts der völligen Irreversibilität des Verbrennungsvorgangs als endgültig gescheitert betrachtet und die Notwendigkeit nicht mehr von der Hand gewiesen werden, die Theorie auf thermochemischer Grundlage neu aufzubauen. In dieses seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts in Angriff genommene Grenzgebiet zwischen Physik bzw. Thermodynamik einerseits und Chemie anderseits fällt das Studium des Verlaufes chemischer Vorgänge und ihrer von Hefs 1840 zuerst gemessenen thermischen Begleiterscheinungen, während die reine Chemie sich nur mit deren analytischen oder synthetischen Ergebnissen beschäftigt. Am ehesten zugänglich erwiesen sich dabei die umkehrbaren Vorgänge im Zustande des chemischen Gleichgewichts, deren Existenzbedingung, das sog. Massenwirkungsgesetz schon 1867 von den Norwegern Guldberg und Waage aufgestellt und später von Van't Hoff thermodynamisch begründet wurde. Für die Theorie der Verbrennung ist dasselbe insofern bedeutungsvoll, als es sowohl die Entropieänderung bei diesem Vorgang zu bestimmen gestattet, wie auch die Konstruk-

tion eines für die Beurteilung von Verbrennungsmaschinen mafsgebenden Idealprozesses ermöglicht. Leider ist trotz intensivster Forscherarbeit das verfügbare Zahlenmaterial hierzu vor der Hand noch unzureichend, wozu noch die Schwierigkeit kommt, dafs wir es in der Maschinentechnik fast niemals mit chemisch wohl definierten Körpern, sondern z. B. in der Kohle mit einer Mischung sehr komplizierter Bestandteile zu tun haben, die sich dann auch in der Zusammensetzung der Verbrennungsprodukte wiederspiegelt. Ein anderes dem Vergleich der Theorie mit der Erfahrung lange entgegenstehendes Hindernis, nämlich die Unsicherheit über die Änderung der spezifischen Wärmen der Verbrennungsgase mit der Temperatur darf nach den Untersuchungen von Mallard und Lechatelier (1883) sowie von Langen (1903) jetzt als beseitigt gelten. Die vollständige Durchrechnung bzw. Vorausbestimmung des wirklichen Vorgangs im Arbeitszylinder scheitert allerdings, wie schon bei der Dampfmaschine, an dem Einflufs der bei Verbrennungsmotoren stets gekühlten Wandungen. Die technische Praxis hat sich in beiden Fällen durch tunlichst exakte kalorimetrische Versuche, deren Ergebnisse für Neukonstruktionen mafsgebend waren, über diese Schwierigkeit hinweggesetzt und ist damit in der Tat verhältnismäfsig rasch vorwärts gekommen. Um die Ausbildung der Versuchsmethoden haben sich besonders der Franzose Witz und die Deutschen Slaby, Schöttler und E. Meyer verdient gemacht. Auch die eingehende Diskussion des Verbrennungsverlaufes im Arbeitszylinder, zu der ein langwieriger Prozefs über die Tragweite des Patentes von Otto, des Konstrukteurs der ersten brauchbaren Viertaktmotoren, Anlafs bot, wirkte durch Beseitigung mancher Vorurteile ungemein fördernd auf die weitere Entwicklung. Erst nachdem dieselbe zu einem gewissen Abschlufs gediehen war, suchte man sich über das Erreichte auch vom Standpunkte der Theorie Rechenschaft zu geben und knüpfte dabei nach alter Gewohnheit zunächst an den Carnotprozefs als Idealvorgang an, obwohl schon aus der beachtenswerten Studie von O. Köhler »Theorie der Gasmotoren« (1887) die Unzulänglichkeit desselben für die Verbrennungsmotoren hervorging. So kam es, dafs 1893 Diesel einen neuen Verbrennungsmotor mit grofsem Luftüberschufs vorschlug, dessen Arbeitsprozefs sich mit isothermischer Verbrennung tunlichst

dem Carnotschen anpassen sollte, im Verlaufe seiner praktischen Ausgestaltung dagegen immer mehr davon entfernte, wobei der thermische und wirtschaftliche Wirkungsgrad ersichtlich zunahm. Daraufhin wurden von verschiedenen Seiten Versuche zur Aufstellung eines für alle Verbrennungsmotoren passenden Idealprozesses unternommen, bis 1898 Stodola in seiner Abhandlung »Die Kreisprozesse der Gasmaschine« (Zeitschr. d. V. d. Ingenieure) darauf hinwies, dafs ein solcher Vorgang auf den Ausgleich der Entropiezunahme bei der Verbrennung durch äufsere Wärmeentziehung hinauslaufen müfste und so zu einer theoretischen Maximalarbeit gelangt, welche mit der Änderung der schon von Helmholtz (1882) eingeführten freien Energie identisch war. Wenn auch die praktische Ausbeutung dieses Ergebnisses infolge der oben geschilderten Umstände noch zu wünschen übrig läfst, so erkennen wir doch daraus, wie überhaupt aus dem ganzen Entwicklungsgange der Thermodynamik die Fruchtbarkeit des Zusammenwirkens der Vertreter der Physik und der wissenschaftlichen Technik, welche für zukünftige Fortschritte auf beiden Gebieten untrennbar aufeinander angewiesen sind und darum alle Ursache haben, sich gegenseitig die Hände zu reichen.

§ 46. Die kinetische Hypothese.

Die Entstehung der kinetischen Wärmetheorie. D. Bernoulli. Clausius. Maxwell und sein Verteilungsgesetz. Boltzmann. O. E. Meyer. Van der Waals und die Zustandsgleichung der unvollkommenen Gase. Planck. Die Versuche einer kinetischen Begründung des 2. Hauptsatzes. Die Angriffe auf die kinetische Wärmetheorie. Ostwald. Die Entwicklung der Strahlungsgesetze.

Wenn auch die beiden Hauptsätze, das Energie- und das Entropieprinzip, im Verein mit den auf empirischem Wege gefundenen Zustandsgleichungen der Körper, den lückenlosen Aufbau des gesamten Lehrgebietes der klassischen Thermodynamik gestatteten, so befriedigte dieses System noch nicht dasjenige Bedürfnis des menschlichen Geistes, welches eine möglichst einfache Erklärung der wirklichen Vorgänge verlangt. Hierunter versteht man in den Kreisen der Naturforscher schlechthin die Zurückführung auf Bewegungserscheinungen, deren genaue Beschreibung und Vorherbestimmung unter vorgelegten Bedin-

gungen das Ziel der Mechanik bildet. Inwieweit ein solches Verfahren berechtigt ist, läſst sich von vornherein nicht aussagen; hierüber entscheidet allein der Erfolg, d. h. die Prüfung der aus diesen hypothetischen Bewegungen mit den Methoden der Mechanik abgeleiteten Sätze an der Erfahrung selbst. Dabei ist es auch gleichgültig, ob man z. B. für die Wärme die Bewegung der kleinsten selbständigen Körperteile, welche an und für sich ja schon hypothetisch sind, als wirklich vorhanden betrachtet oder diese kinetische Auffassung bloſs als eine mechanische Analogie bzw. als ein mehr oder weniger getreues Bild der Naturerscheinung bezeichnet. Jedenfalls haben hierüber die Begründer der kinetischen Wärmetheorie, welche, wie wir schon im Eingang des letzten Paragraphen sahen, bis auf D. Bernoulli (1717) zurückgeht, keine weittragenden Überlegungen angestellt, sondern dieselben unserem, nicht mit Unrecht viel kritischeren Zeitalter überlassen.

Den Ausgangspunkt der kinetischen Theorie bildet bei allen Autoren der Druck oder die Expansivkraft der Gase, durch welche dieselben befähigt sind, jeden beliebigen Raum zu erfüllen (horror vacui). Aus diesen schon von D. Bernoulli durch die Stöſse der in fortschreitender Bewegung begriffenen Gasmoleküle erklärten Druck berechneten unmittelbar nach der Entdeckung des Energieprinzipes Joule (1851) und Kroenig (1856) die Molekulargeschwindigkeit selbst. Kurz darauf erschien die Abhandlung von Clausius »Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen« (Poggendorfs Annalen der Physik 1857), in der die kinetische Auffassung zum Aufbau einer vollständigen Theorie der Gase auf mathematischem Wege verwendet wurde, welche in dieser Form rasch allgemeine Anerkennung fand. Clausius entwickelt in dieser epochemachenden Arbeit nicht nur exakte Ausdrücke für die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle, sondern dringt auch insofern tiefer in diesen Gegenstand ein, als er die gesamte kinetische Energie der Moleküle von dem auf die fortschreitende Bewegung allein entfallenden Betrag scharf unterschied und den Zusammenhang des Verhältnisses beider Werte mit demjenigen $\varkappa$ der spezifischen Wärme für konstanten Druck und konstantes Volumen aufdeckte. Weiter dehnt Clausius die Theorie auch auf den festen und flüssigen Zustand aus, bei dem er die Moleküle im Gegen-

satze zu den Gasen im Bereiche ihrer gegenseitigen Anziehungen, oder — wie man jetzt exakter sich ausdrückt — Wirkungsphären voraussetzt. Im Anschlufs an diese Vorstellung erkennt Clausius auch schon, dafs das Gasgesetz $pv = RT$ nur eine Grenzbedingung darstellt, welche von den wirklichen Gasen mit gröfserer oder geringerer Genauigkeit erfüllt wird. Den Verdampfungsprozefs erklärte er dann durch Trennung einzelner Moleküle von der Flüssigkeitsoberfläche, die dem Dampfe gegenüber eine Abschlufswand bildet, an welcher der Druck wieder durch den Stofs der Dampfmoleküle hervorgebracht wird. Gegenüber einer festen Wand besteht hier nur der Unterschied, dafs die Flüssigkeitsoberfläche nicht allein besonders heftig bewegte Moleküle abschleudert, sondern auch aus dem Dampfraum an sie prallende zurückbehält. Das thermische Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf ist danach kein statisches, sondern besagt nur, dafs die Zahl der zurückbehaltenen und weggeschleuderten Moleküle in derselben Zeit sich gerade ausgleicht. Aufserordentlich wichtig für die Verbreitung der kinetischen Gastheorie war ferner der Umstand, dafs sie nicht nur das Daltonsche Gesetz der Partialdrucke in Gasgemischen bestätigte, sondern auch der damals fast vergessenen Hypothese von Avogadro (1811) der gleichen Molekülzahl in der Volumeinheit bei demselben Druck und derselben Temperatur für alle vollkommenen Gase eine theoretische Grundlage verlieh. In einer zweiten Abhandlung vom Jahre 1858 definiert und bestimmt Clausius die mittlere Weglänge der Moleküle, deren Kenntnis für die kinetische Theorie der inneren Reibung, der Wärmeleitung und Diffusion der Gase notwendig war. Mit der Theorie der Wärmeleitung beschäftigte sich Clausius dann in einer dritten 1862 erschienenen Abhandlung.

Inzwischen war der Engländer James Clark Maxwell (1831—1879) mit einer Arbeit »Illustrations of the dynamical theory of gases«, Phil. Magazine 1860, hervorgetreten, welche von ganz neuen Gesichtspunkten ausging. Maxwell stellte sich nämlich die Aufgabe, die Verteilung der sehr verschiedenen Geschwindigkeiten auf die in ungeordneter Weise sich bewegenden Gasmoleküle festzustellen. Bei der grofsen Wichtigkeit dieser auf Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen gegründeten Entwicklung auch für andere Teile der Physik wollen wir sie in aller

Kürze wiedergeben. Wir denken uns mit Maxwell n Moleküle in der Volumeinheit, von denen jedes offenbar eine andere Geschwindigkeit mit einer anderen Bewegungsrichtung besitzt. Von dieser Gesamtzahl wird nun ein Bruchteil $f(\xi)\, d\xi$ eine Geschwindigkeit in der ξ-Richtung besitzen, deren Wert zwischen ξ und $\xi + d\xi$ liegt. Die Zahl der Moleküle, welche aufserdem noch in der η-Richtung Geschwindigkeiten zwischen η und $\eta + d\eta$ besitzen, wird demnach $n f(\xi)\, d\xi\, f(\eta)\, d\eta$ sein, da keine der beiden Richtungen einen Vorzug vor der andern haben kann. Schliefslich wird dann die Molekülzahl mit den Geschwindigkeitskoordinaten zwischen ξ, η, ζ und $\xi + d\xi$, $\eta + d\eta$, $\zeta + d\zeta$ durch das Produkt $n f(\xi) f(\eta) f(\zeta)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta$ dargestellt, worin f eine Funktion darstellt, von der wir nur wissen, dafs die Summe der Bruchteile $f(\xi)\, d\xi$ über alle Werte von ξ erstreckt die Einheit ergeben mufs, also dafs

$$\int_{-\infty}^{-\infty} f(\xi)\, d\xi = \int_{-\infty}^{-\infty} f(\eta)\, d\eta = \int_{-\infty}^{-\infty} f(\zeta)\, d\xi = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

ist. Denken wir uns nun die Geschwindigkeiten aller n Moleküle von einem Anfangspunkte 0 aus als Vektoren aufgetragen, so bilden die drei Richtungen $\xi\ \eta\ \zeta$ ein ganz beliebig um 0 gelegenes Koordinatensystem, in welchem $d\xi\, d\eta\, d\zeta = dV$ ein Volumelement bezeichnet und die Geschwindigkeit ϱ eines Moleküls durch

$$\varrho^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

gegeben ist. Legen wir nun durch den Anfang 0 ein neues System, dessen eine Achse mit der willkürlich herausgegriffenen Geschwindigkeit ϱ zusammenfällt, so ist in demselben das oben gewonnene Produkt $n f(\varrho) f(0) \cdot f(0)\, dV$, da die beiden anderen Koordinaten (aufser ϱ) des Volumelements dV gleich Null sind und keine Richtung bevorzugt werden darf. Mithin erhalten wir für die Bestimmung der Funktion f mit (2) auch die Bedingungsgleichung

$$f(\xi) f(\eta) f(\zeta) = f\left(\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}\right) f(0)^2 \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Daraus folgt aber für $\xi = \eta = \zeta$

$$f(\xi)^3 = f(0)^2 f(\xi \sqrt{3}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3a)$$

und für $\zeta = 0$ und $\xi = \eta$

$$f(\xi)^2 = f(0) f\left(\xi \sqrt{2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3b)$$

Logarithmiert man diese Formeln und differenziert zweimal, so folgt

$$\frac{d^2 \lg n f(\xi)}{d\xi^2} = \frac{d^2 \lg n f(\xi\sqrt{3})}{d\xi^2} = \frac{d^2 \lg n f(\xi\sqrt{2})}{d\xi^2},$$

was nur möglich ist, wenn diese Ausdrücke unabhängig von ξ selbst, also einer und derselben Konstanten gleich sind. Wir erhalten dann durch Integration

$$f(\xi) = C e^{a\xi^2 + b\xi}$$

und finden nach Einsetzen in (3), daſs $b = 0$ sein muſs. Beachten wir dann noch, daſs die Funktion für wachsende ξ abnehmen muſs, so dürfen wir auch schreiben

$$f(\xi) = C e^{-\frac{\xi^2}{c^2}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4),$$

worin C und c^2 die beiden Integrationskonstanten bedeuten, welche in einem gewissen Zusammenhang stehen. Um denselben zu finden, substituieren wir $\xi = cx$, wodurch wir mit (1) erhalten

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi)\, d\xi = Cc \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx$$

oder, da das letzte Integral den Wert $\sqrt{\pi}$ besitzt[1])

$$C = \frac{1}{c\sqrt{\pi}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

[1]) Dies ergibt sich am einfachsten auf folgende Weise: Es ist zunächst das Doppelintegral

$$\int\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)}\, dx\, dy = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx\right)^2$$

Betrachten wir dann x und y als ebene, rechtwinklige Koordinaten, so haben wir beim Übergang zu Polarkoordinaten $x^2 + y^2 = r^2$ und $r\,dr\,d\varphi$ an Stelle des Flächenelementes $dx\,dy$ zu setzen sowie die Integration über φ von 0 bis 2π, diejenige über r von 0 bis $+\infty$ zu erstrecken. Auf diese Weise ergibt sich

$$\int\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)}\, dx\, dy = \int_0^{+\infty}\int_0^{2\pi} e^{-r^2} r\, dr\, d\varphi = \pi \int_0^{+\infty} e^{-r^2} d(r^2) = \pi,$$

Damit aber folgt für die Molekülzahl mit Geschwindigkeitskomponenten zwischen $\xi\,\eta\,\zeta$ und $\xi + d\zeta$, $\eta + d\eta$, $\zeta + d\zeta$, da

$$n\,f(\xi)\,f(\eta)\,f(\zeta)\,dV = \frac{n}{c^3\pi^{\frac{3}{2}}}\,e^{-\frac{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}{c^2}}\,dV,$$

oder auch mit (2), sowie unter Einführung des Flächenelements $d\omega$ der Einheitskugel um den Anfang 0, d. h. mit $dV = \varrho^2 d\varrho\, d\omega$

$$\frac{n}{c^3\pi^{\frac{3}{2}}}\,e^{-\frac{\varrho^2}{c^2}}\,\varrho^2 d\varrho \cdot d\omega$$

Integrieren wir diesen Ausdruck über ω, d. h. zwischen den Grenzen 0 und 4π, so eliminieren wir den Einflufs der verschiedenen Geschwindigkeitsrichtungen und erhalten für die Zahl der Moleküle mit absoluten Geschwindigkeiten zwischen ϱ und $\varrho + d\varrho$

$$dn = \frac{4\,n}{c^3\sqrt{\pi}}\,e^{-\frac{\varrho^2}{c^2}}\,\varrho^2 d\varrho\ . \quad (6)$$

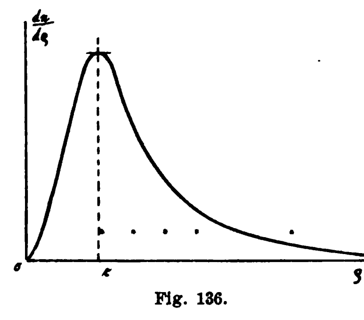


Fig. 136.

Diesen Ausdruck bezeichnet man als das Maxwellsche Verteilungsgesetz; es ist identisch mit demjenigen für die wahrscheinliche Verteilung der Fehler bei einer sehr grofsen Zahl von Beobachtungen und ergibt graphisch dargestellt die Fig. 136 mit einem Maximum, für welches

$$\frac{d}{d(\varrho^2)}\left(e^{-\frac{\varrho^2}{c^2}}\,\varrho^2\right) = e^{-\frac{\varrho^2}{c^2}}\left(1 - \frac{\varrho^2}{c^2}\right) = 0,$$

mithin $\varrho = c$ wird. Die Konstante c ist demnach eine solche Geschwindigkeit, von der diejenigen der meisten Moleküle nur wenig abweichen. Multiplizieren wir weiter-

---

und schliefslich durch Vergleich mit der ersten Transformation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}dx = \sqrt{\pi} \quad \text{oder} \quad \int_{0}^{+\infty} e^{-x^2}dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

hin den Ausdruck (6) mit der kinetischen Energie $\frac{m}{2}\varrho^2$ des einzelnen Moleküls und integrieren über ϱ von 0 bis ∞, so ergibt sich die gesamte kinetische Energie des Systems zu

$$J=\frac{2\,nm}{c^3\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty} e^{-\frac{\varrho^2}{c^2}}\varrho^4\,d\varrho=\frac{nm}{2}[w^2] \quad . \; . \; . \quad (7),$$

worin $[w^2]$ das mittlere Geschwindigkeitsquadrat bedeutet. Durch Ausführung der Integration[1]) ergibt sich schliefslich

$$[w^2]=\frac{3}{2}c^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8),$$

so dafs die Konstante c^2 mit $[w^2]$ der absoluten Temperatur (siehe § 2) proportional ist. Maxwell zeigte ferner, dafs sein ohne jede Voraussetzung über die Natur der Moleküle oder über die zwischen ihnen wirkenden Kräfte abgeleitetes Verteilungsgesetz auch für Gasgemische gültig bleibt, während es in dem Falle, dafs das Gas äufseren Kräften ausgesetzt ist, Modifikationen erleidet. Die Herleitung

---

[1]) Mit der Substitution $x = az$ geht

$$\int_0^{+\infty} e^{-x^2}\,dx=\frac{\sqrt{\pi}}{2} \text{ über in } \int_0^{+\infty} e^{-a^2z^2}\,dz=\frac{\sqrt{\pi}}{2a}.$$

Differenziert man diesen Ausdruck beiderseitig nach dem Para meter a, so folgt

$$\int_0^{+\infty} e^{-a^2z^2}z^2\,dz=\frac{\sqrt{\pi}}{4a^3},$$

und nacn abermaliger Differentation

$$\int_0^{+\infty} e^{-a^2z^2}z^4\,dz=\frac{3\sqrt{\pi}}{8a^5}.$$

Setzt man hierin $z=\varrho$ und $a=\frac{1}{c}$, so folgt schliefslich

$$\frac{4}{c^3\sqrt{\pi}}\int_0^{+\infty} e^{-\frac{\varrho^2}{c^2}}\varrho^4\,d\varrho=\frac{3}{2}c^2$$

des Gesetzes, welches sich auf die Annahme der Unabhängigkeit der Verteilung in drei zueinander senkrechten Richtungen stützt und damit einen hypothetischen Charakter trägt, wurde später von Boltzmann (1868) bedeutend verschärft.

In seiner grundlegenden Abhandlung entwickelte Maxwell auch noch die Theorie der inneren Gasreibung und zeigte deren Unabhängigkeit von der Dichte, die später von O. E. Meyer (1866) experimentell bestätigt wurde. Die ebenfalls von Maxwell theoretisch aufgestellte Proportionalität des Reibungskoeffizienten mit der Wurzel aus der absoluten Temperatur stimmte dagegen mit den Versuchsergebnissen weniger befriedigend überein, was Maxwell zu der weiteren Hypothese führte, dafs die Gasmoleküle sich umgekehrt proportional der fünften Potenz ihrer Entfernungen abstofsen sollten. Da diese Annahme mit der Thomson-Jouleschen Abkühlung beim Durchströmen von Diaphragmen nicht wohl vereinbar ist, so konnte sie sich nicht einbürgern, obwohl Boltzmann auf ihre Diskussion viel Scharfsinn verwandte. Den innigen Zusammenhang zwischen der Gasreibung und der Wärmeleitung deckte dann Clausius (1862) in seiner schon genannten Abhandlung auf, während die Diffusion im Anschlufs an Maxwells Abhandlungen vorwiegend von Stefan (1872) studiert wurde. Loschmidt gelang es 1865, aus den Formeln über die Gasreibung einige sehr einfache Beziehungen abzuleiten, welche die Berechnung der Dimensionen und mittleren Abstände der Moleküle ermöglichten, Untersuchungen, welche später von W. Thomson, Maxwell selbst, O. E. Meyer und Boltzmann mit Erfolg fortgesezt und verfeinert wurden.

Diese Fragen gewannen eine grofse Bedeutung durch die Experimente von Andrews (1869) über das Verhalten der Kohlensäure und die Entdeckung des kritischen Punktes. Aus dem Umstande, dafs die Andrewsschen Isothermen dieses Körpers aufserhalb des Sättigungsgebietes zwei Wendepunkte besafsen, folgerte schon James Thomson (1871) einen analogen stetigen Verlauf innerhalb der Grenzkurve, ohne dies indessen weiter theoretisch zu untersuchen. Die bis dahin bekannten, das Verhalten wirklicher Gase annähernd umfassenden Zustandsgleichungen von Rankine, Thomson und Joule sowie von Recknagel (1872) deckten sich mit den Andrewsschen

Beobachtungen nicht vollständig, während die von Hirn schon 1865 vorgeschlagene Formel

$$(p + r)\,(v - \psi) = RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

worin ψ »la somme des volumes des atomes«, r »la somme des actions internes« oder »la pression interne« ganz im Sinne der Molekulartheorie bedeuten sollte, wegen der Unbestimmtheit des Zusammenhangs von r mit dem Volumen zum Vergleich mit der Erfahrung offenbar noch nicht reif war. Erst Van der Waals erkannte, daſs die von ihm — wahrscheinlich unabhängig von Hirn — auf kinetischer Grundlage abgeleitete Zustandsgleichung den Verlauf der Isothermen von Andrews und J. Thomson wiedergäbe, wenn $r = a : v^2$ gesetzt würde. Bemerkenswert ist auch die Ableitung der Gl. (9) von Van der Waals in seiner Schrift »Over de continuiteit van den gas- en vloeistoftoestand« 1873 mit Hilfe des von Clausius kurz vorher (1870) entwickelten Virialsatzes für ein System diskreter Massenpunkte. Clausius selbst erweiterte daraufhin 1880 die Zustandsgleichung, nachdem sich herausgestellt hatte, daſs die Übereinstimmung der Van der Waalsschen Form mit der Wirklichkeit noch nicht befriedigend war, und bestimmte, wie schon 1875 vor ihm Maxwell, durch bloſse Anwendung des Energiesatzes die Lage der tatsächlichen Verdampfungsisotherme innerhalb des Sättigungsgebietes im Diagramm von Andrews und J. Thomson. Damit war auch die Möglichkeit gegeben, die Dampfspannungskurve, welche bisher jeder Theorie getrotzt hatte, analytisch festzulegen, was durch Van der Waals und Planck (1881) geschah, wenn auch die hierfür aufgestellten Formeln für den praktischen Gebrauch recht unbequem waren. Das wichtigste Ergebnis dieser Forschungen, welche seitdem vielfach auf spezielle Körper angewendet wurden, ist wohl die Begründung des Gesetzes der korrespondierenden Zustände, wonach die Zustandsgleichung aller Körper dann identisch wird, wenn man an Stelle der Variabeln Druck, Volumen und Temperatur die Bruchteile der zugehörigen kritischen Werte einführt.

Um den mathematischen Ausbau der Gastheorie nach den verschiedensten Richtungen hin hat sich besonders Boltzmann groſse Verdienste erworben. Er verschärfte nicht nur, wie schon

erwähnt, die Grundlagen und die Herleitung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes, sondern zog auch die mannigfaltige Zusammensetzung und Form der Moleküle in das Bereich seiner stets äufserst eleganten Untersuchungen, worüber seine in den Jahren 1896 und 1898 erschienenen klassischen »Vorlesungen über Gastheorie« erschöpfenden Aufschlufs gewähren. Von Boltzmann rührt auch die sehr beachtenswerte Deutung der Entropie als Mafs der Unordnung der Bewegungen in einem System von Massenpunkten her, wodurch auf diesen dem Verständnis vermöge seiner Unanschaulichkeit so schwer zugänglichen Begriff ein helles Licht geworfen wurde. Die hiermit eng zusammenhängende kinetische Begründung des zweiten Hauptsatzes lediglich auf Grund der Prinzipien der Mechanik[1]), um die sich Boltzmann neben andern ebenfalls bemüht hat, kann allerdings noch nicht als abgeschlossen gelten, so dafs der kinetischen Wärmetheorie noch eine umfassende Entwicklung bevorsteht. Demgegenüber darf nicht aufser acht gelassen werden, dafs sie gerade jetzt mit grundsätzlichen Gegnern zu kämpfen hat, von denen der Physiko-Chemiker Ostwald wohl der hervorragendste ist. Derselbe betonte, obwohl er in früheren Schriften, z. B. in seinen mit Recht verbreiteten »Grundzügen der allgemeinen Chemie«, mit molekulartheoretischen Schlüssen operiert hatte, in einem Vortrage auf der Naturforscherversammlung zu Lübeck 1893 die Notwendigkeit einer hypothesenfreien Entwicklung der Naturwissenschaft, welche sich lediglich auf die Erfahrung zu stützen habe. Der kinetischen Theorie warf er insbesondere vor, dafs sie zu wenig positive Resultate gezeitigt habe und daher als entbehrlich auszuschalten sei. In der Tat hat sich ja die klassische Thermodynamik ganz unabhängig von jeder mechanischen Annahme über die Natur der Wärme entwickelt, was niemand deutlicher als Clausius selbst im ersten Band seiner »Mechanischen Wärmetheorie« (1876) durch Weglassung jeder Hypothese zum Ausdruck gebracht hat.

---

[1]) Eine Zusammenstellung derartiger Versuche findet sich in dem Artikel von Bryan über »Thermodynamik« der »Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften«. Bd. V. Das Studium derselben hat mich indessen so wenig befriedigt, dafs ich von einer Wiedergabe derselben im Texte glaubte absehen zu können.

Fragt man jedoch — was dem Chemiker allerdings ferner liegt — nach dem inneren Zusammenhang zwischen den empirisch gefundenen Sätzen über die spezifischen Wärmen, die Atom- und Molekulargewichte, die Gasreibung, Wärmeleitung und Diffusion und forscht schliefslich nach der Ursache dieser Erscheinungen sowie der Expansivkraft der vollkommenen und wirklichen Gase, so gibt die klassische Thermodynamik allein keine Antwort. Ein Verzicht auf die kinetische oder überhaupt jede andere Hypothese über die Natur der Wärme erscheint demnach nicht eher gerechtfertigt, als bis die klassische Thermodynamik dieselben in der Behandlung von Spezialproblemen wirklich zu ersetzen vermag. Auch die tiefgehenden Untersuchungen von Helmholtz über »zyklische Systeme« (1884), welche auf eine Begründung des zweiten Hauptsatzes abzielen, knüpfen unmittelbar wieder an kinetische Vorstellungen an, welche jedenfalls nicht weniger spezialisiert sind, als die Grundlagen der Gastheorie.[1]) Dieser hat übrigens Helmholtz in seinen »Vorlesungen über Theorie der Wärme« (1903 herausgegeben von Richarz) ebenso einen Platz eingeräumt, wie schon vor ihm Kirchhoff (Vorlesungen über die Theorie der Wärme, 1894 herausgegeben von Planck), natürlich nicht ohne den hypothetischen Charakter derselben hervorzuheben.

In neuester Zeit hat die kinetische Auffassung auch auf dem Gebiete der Physik des Äthers, von der uns hier nur die Wärmestrahlung interessiert, beachtenswerte Erfolge errungen. Dieses Gebiet war nach Kirchhoffs Entdeckung der Beziehung zwischen den Absorptions- und Emissionsvermögen (1860) theoretisch stehen geblieben, bis es 1884 Boltzmann gelang, wieder auf molekulartheoretischer Grundlage die schon von Stefan empirisch gefundene Abhängigkeit der Gesamtstrahlung von der Temperatur abzuleiten und gleichzeitig auf den absolut schwarzen Körper zu beschränken. Nachdem Lummer und Pringsheim 1895 diesen Körper durch gleichmäfsig temperierte Hohlräume aus beliebigem Material zu konstruieren gelehrt hatten, konnte dieses Gesetz und der 1893 von W. Wien ebenfalls theoretisch

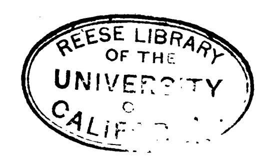
---

[1]) Die oben nur kurz angeschnittenen Fragen finden eine erschöpfende Darstellung in dem Buche von G. Helm: »Die Energetik nach ihrer geschichtlichen Entwicklung«. Leipzig 1898.

gewonnene Satz über die Verschiebung des Energiemaximums der Strahlung mit der Temperatur mit groſser Schärfe experimentell geprüft werden. Ein weiterer Schritt ist die Bestimmung der Energieverteilung im Spektrum selbst, wofür unter Zuhilfenahme molekular theoretischer Voraussetzungen schon Paschen und Planck Formeln abgeleitet haben, welche derjenigen für das Maxwellsche Verteilungsgesetz sehr ähnlich gebaut sind. Von einer Wiedergabe derselben haben wir jedoch abgesehen, da sowohl gegen ihre Herleitung, wie auch gegen ihre Übereinstimmung mit der Erfahrung begründete Zweifel erhoben wurden, welche diese sog. Spectralgleichungen noch nicht als gesicherte Forschungsergebnisse erscheinen lassen.

Sachregister.

Namensregister.


REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY

Ankündigung.

Die grofse Ausdehnung und die Fortschritte, welche die Elektrotechnik in Wissenschaft und Praxis bis heute gewonnen hat, haben die Anforderungen an das Wissen und Können in diesem Berufe aufserordentlich gesteigert. Gleichzeitig damit entstand aber auch, wie in demselben Grade auf keinem anderen Gebiete der Technik, eine überreiche Fachliteratur, in der wohl fast jede Frage der Elektrotechnik eine mehr oder weniger ausführliche Beantwortung und Bearbeitung gefunden hat. Anderseits wuchs in gleichem Schritt mit der zunehmenden Ausdehnung der Literatur die Schwierigkeit, sie für die Beantwortung einzelner Fragen zu verwerten; denn es erfordert eine ganz seltene Literaturkenntnis, um bei Bedarf das zweckdienliche, meist verstreut vorhandene Material überhaupt zu finden, oder nötigt zum mindesten jeweils zu einem sehr zeitraubenden, oft einem Nachstudium der betreffenden Werke gleichkommenden Suchen.

Diese Erwägungen veranlafsten den unten genannten Verfasser und uns, mit dem Anfang Juni 1904 zum erstenmal erscheinenden:

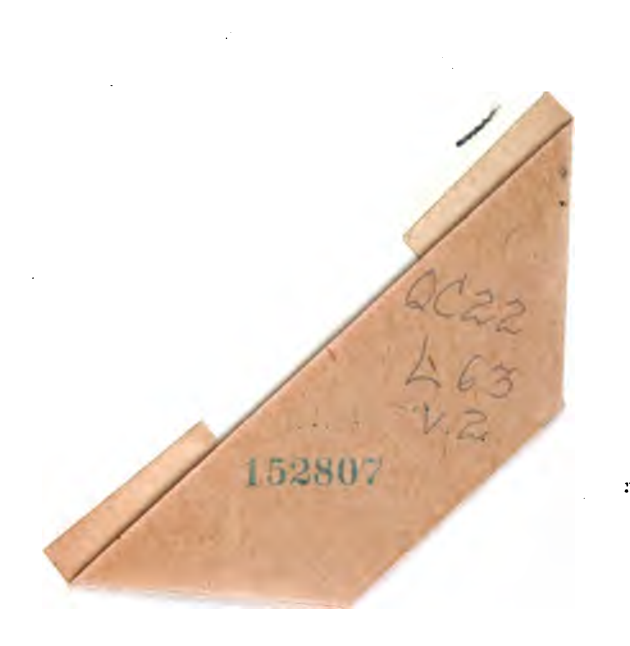
Elektrotechnischen Auskunftsbuch

herausgegeben von **S. Herzog,** Ingenieur

ein Werk zu schaffen, dessen Ziel es ist, dem Ingenieur über **jede** in das Gebiet der Elektrotechnik zu zählende Materie, durch alphabetische Anordnung zuverlässiger Angaben **augenblicklich ohne vorhergehendes Suchen** genügend zu unterrichten. Das Werk soll daher nicht ein Literatur-Quellennachweis sein, sondern in selbständigen, möglichst knapp gehaltenen, jedoch erschöpfenden Erläuterungen die verschiedenen elektrotechnischen **Begriffe** kennzeichnen, und gleichzeitig über die besonders für die Praxis so aufserordentlich wichtigen **Preise** der zahlreichen **elektrotechn. Artikel,** über die **Erstellungs- und Betriebskosten ganzer Anlagen** oder **Teile** derselben und wo nötig über die **Behandlungsarten der einzelnen Materien** etc. umfassende, objektiv gehaltene Auskunft geben. Das Entgegenkommen der für die elektrotechnische Branche mafsgebenden Firmen kam dem Verfasser hierbei sehr zustatten und ermöglichte es, die derzeit geltenden Marktpreise aller elektrotechnischen Artikel genau und einwandfrei zu verzeichnen.

Wir hoffen, mit unserem Elektrotechnischen Auskunftsbuch für **alle elektrotechnischen Interessentenkreise,** also **Konstrukteure** wie **Kalkulations-Ingenieure** oder **Betriebsleiter** sowie insbesondere auch für erst in die Praxis tretende **jüngere Ingenieure,** ein Werk zu liefern, das sich als **eine reichhaltige, täglich verwertbare Fundgrube** und folglich als eines der **unentbehrlichsten Hilfsmittel für den Elektrotechniker** erweisen dürfte.




QC22
L63
V.2
152807

